Ueber die Einwirkung

von

alkylsulfinsauren Salzen

sowie von

Kaliumsulfhydrat und Kaliumrhodanat

auf

Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Grossh. Landes-Universität Rostock

vorgelegt von

Georg Frerichs

aus

Etzel (Ostfriesland).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BERLIN C.

Druck von Denter & Nicolas, Neue Friedrichstr. 43.

1099.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium für pharmazeutische Chemie der Herzogl. Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Heinrich Beckurts, sowie auch dem Herrn Privatdocenten und Assistenten Prof. Dr. Julius Troeger für die mir von ihrer Seite zu teil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

1. Ueber die Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe.

Durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf chloressigsaures Natrium erhält man das Natriumsalz der Phenylsulfonessigsäure von der Formel $CH_2(SO_2C_6H_5)COONa$[1]). Eine analoge Verbindung wurde aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und chloressigsaurem Natrium erhalten[2]). In ähnlicher Weise sind auch Ester der Phenylsulfonessigsäure und der p-Tolylsulfonessigsäure sowie die Amide dieser Säuren dargestellt worden. Unbekannt sind aber bisher Phenyl-, resp. p-Tolylsulfonessigsäurederivate der Urethane und Harnstoffe gewesen, welche sich von letzteren dadurch ableiten, dass ein Wasserstoffatom in einer Amidogruppe durch den Rest der erwähnten Säuren, — $CH_2(SO_2R)CO$ —, ersetzt ist.

Im nachstehenden soll nun die Darstellung und Untersuchung einer Reihe derartiger Verbindungen beschrieben werden. Der zunächst in Aussicht genommene Weg, diese Verbindungen durch Einwirkung der Chloride der Phenylsulfon- resp. p-Tolylsulfonessigsäure auf die Urethane und Harnstoffe zu erhalten, war nicht zweckmässig, da die Chloride dieser Säuren nur schwierig rein darzustellen sind und sich ausserdem leicht zersetzen. Es wurde deshalb das dem eingangs erwähnten analoge Verfahren angewendet, indem die leicht darstellbaren und rein zu erhaltenden Chloracetylderivate der Urethane und Harn-

---

[1]) Gabriel, Ber. 14, 833.

[2]) Ebenda 834.

stoffe mit benzol- resp. p-toloulsulfinsaurem Natrium behandelt wurden. Wie einige Vorversuche zeigten, verlief die Umsetzung sehr glatt und die gewünschten Verbindungen wurden in guter Ausbeute und in reinem Zustande erhalten. Die als Ausgangsmaterial zu benutzenden Chloracetylderivate wurden mit Ausnahme des Chloracetylharnstoffes in der Litteratur bisher ebenfalls noch nicht beschrieben. Dieselben konnten leicht aus den Urethanen und Harnstoffen durch Behandlung mit Chloracetylchlorid dargestellt werden und sollen ebenfalls im nachstehenden näher beschrieben werden.

Experimenteller Teil.

Chloracetylurethan

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,Cl\\OC_2H_5\end{matrix} = C_5H_8NO_3Cl.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 80 g Aethylurethan mit 100 g Chloracetylchlorid einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt.

Aus der schon in der Kälte entstandenen klaren Lösung entwichen beim Erwärmen reichliche Mengen Salzsäuregas und nach einiger Zeit erstarrte der Kolbeninhalt plötzlich unter Aufschäumen zu einer Krystallmasse, welche nach dem Erkalten zerrieben und mit viel Wasser geschüttelt wurde. Der in Wasser unlösliche Körper wurde abfiltriert, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Chloracetylchlorid und Aethylurethan wirken aufeinander nach folgender Gleichung ein:

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix} + CH_2Cl\,CO\,Cl = CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,Cl\\O\,C_2H_5\end{matrix} + HCl.$$

Das Chloracetyläthylurethan krystallisiert in kleinen, farblosen Krystallen, welche bei 129° schmelzen. Es ist ziemlich schwer löslich in Aether, Essigäther, Eisessig und Alkohol, leichter in heissem Wasser und heissem Alkohol.

Analysen:

I. 0,1714 Substanz gaben 0,2262 CO_2 = 0,06169 C = 35,99 % C und 0,0788 H_2O = 0,00875 H = 5,10 % H.

II. 0,1616 Substanz gaben 0,1400 AgCl = 0,03463 Cl = 21,42 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_5H_8NO_3Cl$:		Gefunden: I.	II.
$C_5 = 60$	$= 36,25\,\%$	35,99 %	—
$H_8 = 8$	$= 4,83\,\%$	5,10 „	—
$N = 14$	$= 8,46\,\%$	—	—
$O_3 = 48$	$= 29,00\,\%$	—	—
$Cl = 35,5$	$= 21,45\,\%$	—	21,42 %.
$165,5$	$= 99,99\,\%$.		

Phenylsulfonacetyläthylurethan

$$CO\langle\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,SO_2\,C_6H_5\\O\,C_2H_5\end{matrix} = C_{11}H_{13}NSO_5$$

wird erhalten aus Chloracetyläthylurethan und benzolsulfinsaurem Natrium nach folgender Gleichung:

$$CO\langle\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,Cl\\O\,C_2H_5\end{matrix} + C_6H_5SO_2Na = NaCl + CO\langle\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,SO_2C_6H_5\\O\,C_2H_5\end{matrix}.$$

Es wurden äquivalente Mengen der Komponenten in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch reichliche Ausscheidung von Chlornatrium stattfand. Nach dem Eindampfen der durch Filtrieren vom Chlornatrium befreiten Flüssigkeit hinterblieb eine dickflüssige Masse, welche mit Wasser übergossen erst nach längerem Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde zerrieben, mit Wasser zur Entfernung des etwa noch beigemengten Chlornatriums und benzolsulfinsaurem Natriums ausgewaschen, und in einer reichlichen Menge heissen Wassers gelöst. Beim Erkalten wurde die Lösung infolge öliger Abscheidung des Körpers milchig trübe. Nach Zusatz einer kleinen Menge des festen Körpers schieden sich rosettenartig gruppierte nadelförmige Krystalle ab, welche abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurden.

Das Phenylsulfonacetyläthylurethan schmilzt bei 69°. Es löst sich in Alkohol, Eisessig, Aether, Essigäther und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser.

Analysen:

I. 0,2192 Substanz gaben 0,3913 CO_2 = 0,1067 C = 48,67 % C und 0,0966 H_2O = 0,01073 H = 4,89 % H.

II. 0,2104 Substanz gaben 0,1802 $BaSO_4$ = 0,02474 S = 11,75 % S.

III. 0,1940 Substanz gaben bei 25° und 760 mm Druck 10 ccm feuchten N = 0,01115 N = 5,75 % N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}NSO_5$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{11}	= 132	= 48,70 %	48,67 %	—	—
H_{13}	= 13	= 4,79 „	4,89 „	—	—
N	= 14	= 5,16 „	—	—	5,75 %.
S	= 32	= 11,80 „	—	11,75 %	—
O_5	= 80	= 29,52 „			
	271	= 99,97 %.			

p-Tolylsulfonacetyläthylurethan

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,SO_2\,C_7H_7\\O\,C_2H_5\end{matrix} = C_{12}H_{15}NSO_5$$

wurde in analoger Weise wie das Phenylsulfonacetyläthylurethan aus Chloracetyläthylurethan und p-toluolsulfinsaurem Natrium erhalten.

Der nach längerem Reiben unter Wasser erstarrte Körper wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in kleinen farblosen Krystallen erhalten, welche bei 103° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel ähnlich verhalten wie die Phenylverbindung.

Analysen:

I. 0,2120 Substanz gaben 0,3953 CO_2 = 0,1078 C = 50,84 % C und 0,1026 H_2O = 0,0114 H = 5,37 % H.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{15}NSO_5$:			Gefunden: I.
C_{12}	= 144	= 50,52 %	50,84 %
H_{15}	= 15	= 5,26 „	5,37 „
N	= 14	= 4,91 „	
S	= 32	= 11,22 „	
O_5	= 80	= 28,07 „	
	285	= 99,98 %.	

Chloracetylisobutylurethan

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,Cl\\O\,C_4H_9\end{matrix} = C_7H_{12}NO_3Cl$$

wurde aus Isobutylurethan und Chloracetylchlorid durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erhalten. Das flüssige Reaktionsgemisch erstarrte beim Erkalten zu einer Krystallmasse, welche zerrieben, ausgewaschen und in einer reichlichen Menge verd. Alkohol von etwa 30 % durch Erhitzen gelöst wurde. Die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei, von welchem sich die Mutterlauge auch durch Absaugen sehr schlecht trennen liess. Besser gelang dieses, nachdem der Krystallbrei mit einer grossen Menge Wasser kräftig durchmischt war.

Das Chloracetylisobutylurethan stellt glänzende schuppenförmige Blättchen dar, welche bei 72° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Eisessig, fast garnicht in kaltem Wasser.

Analysen:

I. 0,2077 Substanz gaben 0,3319 CO_2 = 0,0905 C = 43,57 % C.
II. 0,2092 Substanz gaben 0,1200 H_2O = 0,0133 H = 6,35 % H.
III. 0,1842 Substanz gaben 0,1352 AgCl = 0,03344 Cl = 18,15 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_7H_{12}NO_3Cl$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_7 = 84	= 43,41 %	43,57 %.	—	—
H_{12} = 12	= 6,20 „	—	6,35 %	—
N = 14	= 7,23 „	—	—	—
O_3 = 48	= 24,80 „	—	—	—
Cl = 35,5	= 18,34 „	—	—	18,15 %.
193,5	= 99,98 %.			

Phenylsulfonacetylisobutylurethan

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,SO_2\,C_6H_5\\O\,C_4H_9\end{matrix} = C_{13}H_{17}NSO_5,$$

aus Chloracetylisobutylurethan und benzolsulfinsaurem Natrium analog der entsprechenden Aethylverbindung dargestellt. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 81° schmelzen, sich leicht in Alkohol, fast garnicht in Wasser lösen.

Analysen:

I. 0,1962 Substanz gaben 0,1540 $BaSO_4$ = 0,02115 S = 10,77 % S.
II. 0,4010 Substanz gaben bei 25° und 760 mm Druck 17,4 ccm feuchten N = 0,0194 N = 4,83 % N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{17}NSO_5$:		Gefunden: I.	II.
C_{13} = 156	= 52,17 %	—	—
H_{17} = 17	= 5,68 „	—	—
N = 14	= 4,68 „	—	4,83 %
S = 32	= 10,70 „	10,77 %	—
O_5 = 80	= 26,75 „		
299	= 99,98 %.		

p-Tolylsulfonacetylisobutylurethan

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,SO_2\,C_7H_7\\OC_4H_9\end{matrix} = C_{14}H_{19}NSO_5$$

wurde aus Chloracetylisobutylurethan und p-toluolsulfinsaurem Natrium dargestellt. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 89° schmelzen, sich leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser lösen.

Analysen:

I. 0,1880 Substanz gaben 0,3700 CO_2 = 0,1009 C = 53,67 % C und 0,1056 H_2O = 0,01173 H = 6,24 % H.

II. 0,1942 Substanz gaben 0,1431 $BaSO_4$ = 0,01965 S = 10,11 % S.

III. 0,4560 Substanz gaben bei 22° und 752 mm Druck 18,4 ccm feuchten N = 0,0206 N = 4,51 % N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{19}NSO_5$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{14}	= 168	= 53,67 %	53,67 %	—	—
H_{19}	= 19	= 6,07 „	6,24 „	—	—
N	= 14	= 4,47 „	—	—	4,51 %
S	= 32	= 10,22 „	—	10,11 %	—
O_5	= 80	= 25,56 „			
	313	= 99,99 %.			

Chloracetylamylurethan

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2Cl\\OC_5H_{11}\end{matrix} = C_8H_{14}NO_3Cl$$

wurde aus Chloracetylchlorid und Amylurethan wie die Isobutylverbindung erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol von etwa 30 % in langen glänzenden Nadeln, welche bei 68° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie das Chloracetylisobutylurethan verhalten.

Analysen:

I. 0,2003 Substanz gaben 0,3409 CO_2 = 0,0929 C = 46,38 % C und 0,1244 H_2O = 0,0138 H = 6,89 % H.

II. 0,3343 Substanz gaben 0,2328 AgCl = 0,05758 Cl = 17,22 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_8H_{14}NO_3Cl$:			Gefunden: I.	II.
C_8	= 96	= 46,26 %	46,38 %	—
H_{14}	= 14	= 6,74 „	6,89 „	—
N	= 14	= 6,74 „	—	—
O_3	= 48	= 23,13 „	—	—
Cl	= 35,5	= 17,10 „	—	17,22 %.
	207,5	= 99,97 %.		

Phenylsulfonacetylamylurethan

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2SO_2C_6H_5\\O\,C_5H_{11}\end{matrix} = C_{14}H_{19}NSO_5$$

wurde aus Chloracetylamylurethan und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellt. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, spröden Nadeln, welche bei 73,5° schmelzen, sich leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser lösen.

Analysen:

I. 0,2016 Substanz gaben 0,4003 CO_2 = 0,1091 C = 54,11 % C und 0,1168 H_2O = 0,01297 H = 6,43 % H.

II. 0,1967 Substanz gaben 0,1454 $BaSO_4$ = 0,01996 S = 10,14 % S.

III. 0,2812 Substanz gaben bei 23° und 760 mm Druck 12 ccm feuchten N = 0,01351 N = 4,80 % N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{19}NSO_5$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{14}	= 168 = 53,67 %		54,11 %	—	—
H_{19}	= 19 = 6,07 „		6,43 „	—	—
N	= 14 = 4,47 „		—	—	4,80 %
S	= 32 = 10,22 „		—	10,14 %	—
O_5	= 80 = 25,56 „				
	313 = 99,99 %.				

p-Tolylsulfonacetylamylurethan

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,SO_2\,C_7H_7\\O\,C_5H_{11}\end{matrix} = C_{15}H_{21}NSO_5$$

wurde aus Chloracetylamylurethan und p-toluolsulfinsaurem Natrium dargestellt.

Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 83° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser lösen.

Analyse:

I. 0,1825 Substanz gaben 0,1316 $BaSO_4$ = 0,01807 S = 9,90 % S.

Berechnet für die Formel $C_{15}H_{21}NSO_5$:		Gefunden: I.
C_{15}	= 180 = 55,04 %	—
H_{21}	= 21 = 6,42 „	—
N	= 14 = 4,28 „	—
S	= 32 = 9,78 „	9,90 %.
O_5	= 80 = 24,46 „	
	327 = 99,98 %.	

Phenylsulfonacetylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,SO_2\,C_6H_5\\NH_2\end{matrix} = C_9H_{10}N_2SO_4.$$

Aequivalente Mengen Chloracetylharnstoff (aus Harnstoff und Chloracetylchlorid[1]) und benzolsulfinsaures Natrium wurden in Alkohol gelöst und die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es fand sehr bald Ausscheidung von Chlornatrium statt und nach

[1]) Tommasi, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1873, 747.

einiger Zeit schied sich auch der in heissem Alkohol schwer lösliche Phenylsulfonacetylharnstoff in feinen Nadeln ab. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, durch Auswaschen mit Wasser von dem beigemengten Chlornatrium befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene Phenylsulfonacetylharnstoff bildet weiche, seidenglänzende Nadeln, welche bei 225° schmelzen, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, Essigäther, Eisessig und Alkohol, leichter in heissem Alkohol löslich sind, und deren Staub stark zum Niesen reizt.

Analysen:

I. 0,2547 Substanz gaben 0,4214 CO_2 = 0,1149 C = 45,11 % C und 0,1042 H_2O = 0,01157 H = 4,54 % H.

II. 0,2500 Substanz gaben 0,2421 $BaSO_4$ = 0,03324 S = 13,29 % S.

Berechnet für die Formel $C_9H_{10}N_2SO_4$:			Gefunden: I.	II.
C_9	= 108 =	44,62 %	45,11 %	—
H_{10}	= 10 =	4,13 „	4,54 „	—
N_2	= 28 =	11,57 „	—	—
S	= 32 =	13,22 „	—	13,29 %.
O_4	= 64 =	26,44 „		
	242 =	99,98 %.		

p-Tolylsulfonacetylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,SO_2\,C_7H_7\\NH_2\end{matrix} = C_{10}H_{12}N_2SO_4$$

wurde in derselben Weise wie der Phenylsulfonacetylharnstoff aus Chloracetylharnstoff und p-toluolsulfinsaurem Natrium dargestellt. Er krystallisiert aus heissem Alkohol in weichen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 223—224° schmelzen, sich fast garnicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen.

Analysen:

I. 0,2094 Substanz gaben 0,3630 CO_2 = 0,0990 C = 47,27 % C und 0,0946 H_2O = 0,0105 H = 5,01 % H.

II. 0,1986 Substanz gaben 0,1800 $BaSO_4$ = 0,02472 S = 12,44 % S.

III. 0,1854 Substanz gaben bei 20° und 759 mm Druck 17,3 ccm feuchten N = 0,01979 N = 10,67 % N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{12}N_2SO_4$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{10}	= 120 =	46,88 %	47,27 %	—	—
H_{12}	= 12 =	4,68 „	5,01 „	—	—
N_2	= 28 =	10,94 „	—	—	10,67 %
S	= 32 =	12,50 „	—	12,44 %.	—
O_4	= 64 =	25,00 „			
	256 =	100,00 %.			

Chloracetylmethylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,Cl\\NH\,CH_3\end{matrix} = C_4H_7N_2O_2Cl.$$

50 g Methylharnstoff wurden in einem Kolben allmählich mit einer Mischung aus 80 g Chloracetylchlorid und etwa 100 g Aether übergossen und der Aether nach jedesmaligem Zusatz durch gelindes Erwärmen des Kolbens im Wasserbade verjagt. Auf diese Weise wurde eine ruhig verlaufende Einwirkung erzielt, während beim Uebergiessen des Methylharnstoffes mit unverdünntem Chloracetylchlorid eine sehr heftige Reaktion eintritt.

Nach dem völligen Verjagen des Aethers wurde das Reaktionsprodukt mit viel Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Chloracetylmethylharnstoff krystallisiert in farblosen Nadeln, welche unter Zersetzung gegen 205° schmelzen, sich wenig in Alkohol, fast garnicht in Wasser, leichter in heissem Alkohol lösen.

An empfindlicheren Stellen der Haut, namentlich im Gesicht, erregt der Staub heftiges Brennen und reizt äusserst heftig zum Niesen, ähnlich wie der Chloracetylharnstoff, während die Chloracetylurethane diese unangenehmen Eigenschaften nur in geringem Maſse besitzen.

Analysen:

I. 0,1866 Substanz gaben 0,2168 CO_2 = 0,05913 C = 31,63 % C und 0,0806 H_2O = 0,00895 H = 4,79 % H.

II. 0,1532 Substanz gaben 0,1440 AgCl = 0,03562 Cl = 23,25 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_4H_7N_2O_2Cl$:		Gefunden: I.	II.
C_4 = 48	= 31,89 %	31,63 %	—
H_7 = 7	= 4,65 „	4,79 „	—
N_2 = 28	= 18,60 „	—	—
O_2 = 32	= 21,26 „	—	—
Cl = 35,5	= 23,58 „	—	23,25 %.
150,5	= 99,98 %.		

Phenylsulfonacetylmethylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,SO_2\,C_6H_5\\NH\,CH_3\end{matrix} = C_{10}H_{12}N_2SO_4$$

wurde aus Chloracetylmethylharnstoff und benzolsulfinsaurem Natrium in analoger Weise, wie der Phenylsulfonacetylharnstoff dargestellt. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 207° schmelzen, fast unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich sind.

Analysen:

I. 0,2002 Substanz gaben 0,3420 CO_2 = 0,09327 C = 46,58 % C und 0,0830 H_2O = 0,00922 H = 4,60 % H.

II. 0,2032 Substanz gaben 0,1849 $BaSO_4$ = 0,02539 S = 12,49 % S.

III. 0,2044 Substanz gaben bei 23° und 755 mm Druck 20 ccm feuchten N = 0,02240 N = 10,95 % N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{12}N_2SO_4$:			Gefunden:		
			1.	II.	III.
C_{10} =	120 =	46,88 %	46,58 %	—	—
H_{12} =	12 =	4,68 „	4,60 „	—	—
N_2 =	28 =	10,94 „	—	—	10,95 %
S =	32 =	12,50 „	—	12,49 %	—
O_4 =	64 =	25,00 „			
	256 =	100,00 %.			

p-Tolylsulfonacetylmethylharnstoff

$$CO{<}^{NH\,CO\,CH_2\,SO_2\,C_7H_7}_{NH\,CH_3} = C_{11}H_{14}N_2SO_4$$

wurde aus Chloracetylmethylharnstoff und p-toluolsulfinsaurem Natrium dargestellt. Derselbe krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 220° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie die entsprechende Phenylverbindung verhalten.

Analysen:

I. 0,2218 Substanz gaben bei 26° und 760 mm Druck 21 ccm feuchten N = 0,02330 N = 10,50 % N.

II. 0,2434 Substanz gaben 0,2085 $BaSO_4$ = 0,02863 S = 11,76 % S.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{14}N_2SO_4$:			Gefunden:	
			I.	II.
C_{11} =	132 =	48,88 %	—	—
H_{14} =	14 =	5,19 „	—	—
N_2 =	28 =	10,37 „	10,50 %	—
S =	32 =	11,85 „	—	11,76 %.
O_4 =	64 =	23,70 „		
	270 =	99,99 %.		

Einwirkung von wässeriger Natronlauge auf Phenylsulfonacetyläthylurethan.

Einige Gramm des Körpers wurden mit wässeriger Natronlauge übergossen und längere Zeit zum Sieden erhitzt, wobei ein starker Geruch nach Ammoniak auftrat. In dem bei einem zweiten Versuch

aufgefangenen Destillate konnte leicht Aethylalkohol durch die Jodoformreaktion nachgewiesen werden. Die erkaltete klare alkalische Flüssigkeit entwickelte beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen Kohlensäureanhydrid.

Die angesäuerte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunsten lassen. Es hinterblieb ein sauer reagierender Rückstand, welcher wahrscheinlich aus Phenylsulfonessigsäure bestand. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden kleine farblose Krystalle erhalten, welche bei 112° schmolzen, während der Schmelzpunkt der Phenylsulfonessigsäure bei 111,5—112,5° liegen soll.

Analysen:

I. 0,1790 Substanz gaben 0,3146 CO_2 = 0,0858 C = 47,93 % C und 0,0666 H_2O = 0,0074 H = 4,13 % H.

II. 0,1922 Substanz gaben 0,2228 $BaSO_4$ = 0,03059 S = 15,92 % S, Phenylsulfonessigsäure $C_8H_8SO_4$ verlangt 48,00 % C, 4,00 % H und 16,00 % S.

Der erhaltene Körper war somit mit der Phenylsulfonessigsäure identisch.

Es treten also bei der Zersetzung des Phenylsulfonacetyläthylurethans mit wässeriger Natronlauge folgende Produkte auf:

1. Ammoniak,
2. Aethylalkohol,
3. Kohlensäure,
4. Phenylsulfonessigsäure,

woraus zu schliessen ist, dass die Spaltung nach folgenden Gleichungen vor sich geht:

$$\text{I. } CO<\begin{matrix}NHCOCH_2SO_2C_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + NaOH = CH_2SO_2C_6H_5COONa + CO<\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5,\end{matrix}$$

$$\text{II. } CO<\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,NaOH = NH_3 + C_2H_5OH + Na_2CO_3.$$

In ganz analoger Weise verläuft die Einwirkung wässeriger Natronlauge auf p-Tolylsulfonacetyläthylurethan.

Es wurde hierbei ausser Ammoniak, Aethylalkohol und Kohlensäure, eine Säure erhalten, welche durch ihren bei 118° liegenden Schmelzpunkt sich als p-Tolylsulfonessigsäure kennzeichnete, deren Schmelzpunkt bei 117,5—118,5° liegt.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Phenylsulfonacetyläthylurethan.

Einige Gramm des Körpers wurden mit alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und schliesslich der Alkohol abgedampft. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde zerrieben, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Da die erhaltenen Krystalle bei 87—88° schmolzen, so war anzunehmen, dass dieselben aus Methylphenylsulfon bestanden. Diese Annahme fand durch die Analyse ihre Bestätigung.

Analysen:

I. 0,1805 Substanz gaben 0,3542 CO_2 = 0,0966 C = 53,51 % C und 0,0874 H_2O = 0,0097 H = 5,37 % H.

II. 0,1857 Substanz gaben 0,2800 $BaSO_4$ = 0,03845 S = 20,70 % S.

Die Formel des Methylphenylsulfons, $C_7H_8SO_2$, verlangt: 53,84 % C, 5,12 % H und 20,51 % S.

Diese Bildung des Methylphenylsulfons beruht auf der bereits von R. Otto[1]) angegebenen Spaltung der Phenylsulfonessigsäure durch Aetzkali in Kohlensäureanhydrid und Methylphenylsulfon nach folgender Gleichung:

$$CH_2SO_2C_6H_5COOH = CH_3SO_2C_6H_5 + CO_2.$$

In ganz analoger Weise wie die Phenyl- und p-Tolylsulfonacetylverbindungen des Aethylurethans werden auch die entsprechenden Verbindungen des Butyl- und Amylurethans, sowie des Harnstoffes und Methylharnstoffes durch Natronlauge und alkoholische Kalilauge zersetzt. Aus den Urethanen wird dabei der entsprechende Alkohol abgespalten, während bei der Zersetzung der Harnstoffverbindungen noch ein zweites Molekül Ammoniak resp. Methylamin auftritt, so dass die Spaltung z. B. des p-Tolylsulfonacetylmethylharnstoffes durch Kalilauge nach folgenden Gleichungen verläuft:

I. $CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2SO_2C_7H_7\\NH\,CH_3\end{matrix} + KOH = CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,CH_3\end{matrix} + CH_2SO_2C_7H_7COOK.$

II. $CH_2SO_2C_7H_7COOK + KOH = CH_3SO_2C_7H_7 + K_2CO_3.$

III. $CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,CH_3\end{matrix} + 2\,KOH = NH_3 + CH_3NH_2 + K_2CO_3.$

Wie gelegentlich eines Versuches der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf p-Tolylsulfonacetylamylurethan nachgewiesen werden konnte, vollzieht sich eine teilweise Spaltung schon in der Kälte.

[1]) Journ. f. pr. Chem. (2), 30, 344.

Beim Uebergiessen des Körpers mit der Lauge trat nämlich zunächst völlige Lösung ein und nach kurzem Stehen erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei. Ein Teil desselben wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten einen Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser alle Eigenschaften des als Ausgangsmaterial verwendeten Amylurethans besass. So lag der Schmelzpunkt bei 65°. Ausserdem gelang es leicht, das Amylurethan durch Behandeln mit Chloracetylchlorid wieder in die bei 68° schmelzende Chloracetylverbindung und aus dieser mit benzolsulfinsaurem Natrium in die bei 73,5° schmelzende Phenylsulfonacetylverbindung des Amylurethans überzuführen.

Die mit Wasser verdünnte, zur völligen Entfernung des Amylurethans noch einige Male mit Aether ausgeschüttelte alkalische Flüssigkeit wurde darauf angesäuert und wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb ein sauer reagierender Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Benzol durch den bei 117° liegenden Schmelzpunkt leicht als p-Tolylsulfonessigsäure erkannt wurde.

Es war also das p-Tolylsulfonacetylamylurethan durch alkoholische Kalilauge in der Kälte im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt worden:

$$CO<\begin{matrix}NH\,CO\,CH_2\,SO_2\,C_7H_7\\OC_5H_{11}\end{matrix} + KOH = CO<\begin{matrix}NH_2\\OC_5H_{11}\end{matrix} + CH_2SO_2C_7H_7COOK.$$

Durch längeres Erhitzen des p-Tolylsulfonacetylamylurethanes mit alkoholischer Kalilauge wurde dagegen ebenfalls das entsprechende Sulfon, Methyltolylsulfon erhalten, welches an dem bei 86° liegenden Schmelzpunkt als solches erkannt wurde. Das zunächst abgespaltene Amylurethan wurde dabei weiter in Amylalkohol, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche lieferten kurz folgende Resultate: Durch Einwirkung von benzol- resp. p-toluolsulfinsauren Salzen auf die Chloracetylverbindungen der Urethane und Harnstoffe erhält man Verbindungen der letzteren mit dem Rest der Phenyl- bezw. p-Tolylsulfonessigsäure als gut krystallisierende, meist in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leichter lösliche Körper, welche durch Alkalien leicht in ihre Komponenten zerlegt werden.

2. Ueber die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat und Kaliumrhodanat auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden in der Absicht ausgeführt, Verbindungen des Restes der Thioglykolsäure $CH_2SH\,CO$ mit den Urethanen und Harnstoffen darzustellen. Der einfachste Weg zur Erreichung dieses Zieles schien natürlich der zu sein, durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf die Chloracetylverbindungen das Chloratom durch die Gruppe SH zu ersetzen.

Nach Claësson[1]) entsteht durch Eintragen von Chloressigsäure in eine konzentrierte Lösung von Kaliumsulfhydrat die Thioglykolsäure $CH_2SH\,COOH$. Gleichzeitig entsteht aber auch Thiodiglykolsäure:

$$\begin{matrix} CH_2 & COOH \\ & >S \\ CH_2 & COOH, \end{matrix}$$

weil das thioglykolsaure Salz mit dem Chloracetat in Wirkung tritt, nach folgender Gleichung:

$$CH_2SH\,COOK + CH_2Cl\,COOK = HCl + \begin{matrix} CH_2 & COOK \\ & >S \\ CH_2 & COOK. \end{matrix}$$

Beim Eintragen von Kaliumsulfhydrat in Chloressigsäure entsteht deshalb noch mehr thiodiglykolsaures Salz, weil dann im Anfang immer Chloressigsäure im Ueberschuss vorhanden ist.

Es lag hiernach die Möglichkeit vor, aus den Chloracetylverbindungen der Urethane und Harnstoffe sowohl die Thioglykolyl-, als auch die Thiodiglykolylderivate durch Behandeln mit Kaliumsulfhydrat darzustellen.

Die Versuche zeigten aber, dass in allen Fällen, einerlei, ob die Chloracetylverbindung der Lösung von Kaliumsulfhydrat zugefügt wurde, oder umgekehrt, stets nur Derivate der Thiodiglykolsäure erhalten wurden.

Da dieser Weg nicht zum Ziele führte, wurde versucht, durch die zweite Möglichkeit, welche hier noch in Frage kam, dasselbe zu erreichen. Es war dies die Einwirkung von Kaliumrhodanat auf die Chloracetylverbindungen.

---

[1]) Liebig's Ann. 187, 113.

Nach Claësson entsteht durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloressigsäure die Rhodanessigsäure, $CH_2SCN\,COOH$, welche durch Wasseraufnahme zunächst in Carbaminothioglykolsäure

$$CH_2S{<}\begin{matrix}COOH\\CONH_2\end{matrix}$$

und dann unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäureanhydrid in Thioglykolsäure übergeht.

Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche ergaben nun ebenfalls nicht auf einfache Weise die Thioglykolylverbindungen, förderten aber eine Reihe höchst interessanter Thatsachen zu Tage, so dass es mich zu weit geführt haben würde, die im nachfolgenden ebenfalls beschriebenen Rhodanacetylderivate der Urethane und Harnstoffe noch weiter in Bezug auf die Möglichkeit zu untersuchen, dieselben in die Derivate der Thioglykolsäure überzuführen. Die angestellten Versuche lassen es ausserdem sehr zweifelhaft erscheinen, dass es überhaupt gelingen wird, auf die angedeutete Weise die Derivate der Thioglykolsäure darzustellen, da die Rhodanacetylderivate durch einfaches Erhitzen mit Wasser nicht verändert werden, durch stärker wasserzuführend wirkende Reagentien, wie verdünnte Säuren oder Laugen aber eine vollkommene Spaltung erleiden, so dass schliesslich zwar freie Thioglykolsäure, aber nicht die Verbindungen derselben mit den Urethanen und Harnstoffen erhalten werden.

Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloracetylurethane.

Thiodiglykolyldiäthylurethan.

$$CO{<}\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\NH\cdot CO\cdot CH_2\end{matrix}{>}S = (C_5H_8NO_3)_2S$$
$$CO{<}\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH_2\\OC_2H_5\end{matrix} = C_{10}H_{16}N_2SO_6.$$

Chloracetyläthylurethan wurde in warmem Alkohol gelöst und allmälig eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat bis zum Ueberschuss hinzugefügt. Bei jedem Zusatz trat eine lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff und sofortige Ausscheidung von Chlorkalium ein, während die Temperatur des Gemisches sich noch bedeutend steigerte. Durch Eingiessen in viel kaltes Wasser schieden sich reichliche Mengen eines krystallinischen Körpers ab. Derselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das Thiodiglykolyldiäthylurethan krystallisiert in glänzenden Blättchen, welche bei 187° unter Bräunung schmelzen. In Alkohol ist es schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Analysen:

I. 0,2132 Substanz gaben 0,1738 $BaSO_4$ = 0,02386 S = 11,19 % S.

II. 0,1892 Substanz gaben 0,2834 CO_2 = 0,07729 C = 40,85 % C und 0,0882 H_2O = 0,0098 H = 5,17 % H.

Berechnet für die Verbindung $C_{10}H_{16}N_2SO_6$:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120	= 41,09 %	—	40,85 %
H_{16}	= 16	= 5,48 „	—	5,17 „
N_2	= 28	= 9,58 „	—	—
S	= 32	= 10,96 „	11,19 %	—
O_6	= 96	= 32.88 „		
	292	= 99,99 %.		

Versuche, durch Eintragen von Chloracetyläthylurethan in festem oder gelöstem Zustande in die Lösung von Kaliumsulfhydrat, sowohl in der Kälte als in der Wärme, zu einem Derivate der Thioglykolsäure zu gelangen, hatten keinen Erfolg. Es entstand stets nur das bei 187° schmelzende Derivat der Thiodiglykolsäure, so dass sich also der bei dem Versuch stattfindende chemische Prozess durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$2\,CO{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\NH\,CO\,CH_2\,Cl\end{matrix} + 2\,KSH = 2\,KCl + H_2S + (C_5H_8NO_3)_2S.$$

Thiodiglykolyldiisobutylurethan.

$$CO{<}\begin{matrix}OC_4H_9\\NH\cdot CO\cdot CH_2\end{matrix}{>}S = (C_7H_{12}NO_3)_2S$$
$$CO{<}\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH_2\\OC_4H_9\end{matrix} = C_{14}H_{24}N_2SO_6$$

wurde aus Chloracetylisobutylurethan und Kaliumsulfhydrat in derselben Weise wie das entsprechende Aethylderivat dargestellt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde es in grossen glänzenden Blättchen erhalten. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, in Wasser ist es unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 127°.

Analysen:

I. 0,2127 Substanz gaben 0,3756 CO_2 = 0,1024 C = 48,14 % C und 0,1323 H_2O = 0,0147 H = 6,91 % H.

II. 0,2047 Substanz gaben 0,1352 $BaSO_4$ = 0,01856 S = 9,06 % S.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{24}N_2SO_6$:			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168	= 48,27 %	48,14 %	—
H_{24}	= 24	= 6,89 „	6,91 „	—
N_2	= 28	= 8,04 „	—	—
S	= 32	= 9,19 „	—	9,06 %.
O_6	= 96	= 27,60 „		
	348	= 99,99 %.		

Thiodiglykolyldiamylurethan.

$$CO<\begin{matrix}OC_5H_{11}\\NH\cdot CO\cdot CH_2\end{matrix}>S = (C_8H_{14}NO_3)_2S$$
$$CO<\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH_2\\OC_5H_{11}\end{matrix}> = C_{16}H_{28}N_2SO_6$$

wurde in derselben Weise wie die entsprechende Aethylverbindung aus Chloracetylamylurethan und Kaliumsulfhydrat dargestellt. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in grossen glänzenden Blättchen, welche bei 137,5° schmelzen, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol löslich sind.

Analysen:

I. 0,2171 Substanz gaben 0,4080 CO_2 = 0,1113 C = 51,26 % C und 0,1421 H_2O = 0,0158 H = 7,27 % H.

0,2029 Substanz gaben 0,1242 $BaSO_4$ = 0,0170 S = 8,32 % S.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{28}N_2SO_6$:			Gefunden: I.	II.
C_{16}	= 192	= 51,06 %	51,26 %	—
H_{28}	= 28	= 7,44 „	7,27 „	—
N_2	= 28	= 7,44 „	—	—
S	= 32	= 8,51 „	—	8,32 %.
O_6	= 96	= 25,54 „		
	376	= 99,99 %.		

Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloracetylharnstoffe.

Thiodiglykolyldiharnstoff.

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\cdot CO\cdot CH_2\end{matrix}>S = (C_3H_5N_2O_2)_2S$$
$$CO<\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot CH_2\\NH_2\end{matrix}> = C_6H_{10}N_4SO_4$$

wurde in derselben Weise wie die Urethanverbindungen aus Chloracetylharnstoff und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung dargestellt. Das entstandene Produkt löste sich weder in Wasser noch in Alkohol noch in anderen Lösungsmitteln. Zur Reinigung wurde es deshalb zunächst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgekocht, abfiltriert und getrocknet. Der so erhaltene Thiodiglykolyldiharnstoff bildet ein weisses amorphes Pulver, welches beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich zersetzt. In Natronlauge löst es sich leicht unter Zersetzung auf.

Analysen:

I. 0,1970 Substanz gaben 0,1914 $BaSO_4$ = 0,02628 S = 13,34 % S.

II. 0,1486 Substanz gaben bei 20° und 761 mm Druck 30,6 ccm feuchten N = 0,03506 N = 23,59 % N.

Berechnet für die Formel $C_6H_{10}N_4SO_4$:			Gefunden: I.	II.
C_6	= 72	= 30,75 %	—	—
H_{10}	= 10	= 4,27 „	—	—
N_4	= 56	= 23,93 „	—	23,59 %
S	= 32	= 13,67 „	13,34 %	—
O_4	= 64	= 27,35 „		
	234	= 99,97 %.		

Thiodiglykolyldimethylharnstoff.

$$CO\begin{<}NH\cdot CH_3\\NH\cdot CO\cdot CH_2\end{>}S = (C_4H_7N_2O_2)_2S$$
$$CO\begin{<}NH\cdot CO\cdot CH_2\\NH\cdot CH_3\end{>}S = C_8H_{14}N_4SO_4$$

wurde aus Chloracetylmethylharnstoff und Kaliumsulfhydrat dargestellt. In Wasser und Alkohol ist derselbe fast völlig unlöslich. Er stellt ein weisses amorphes Pulver dar, welches beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich zersetzt.

Analysen:

I. 0,2065 Substanz gaben 0,1846 $BaSO_4$ = 0,02535 S = 12,27 % S.

II. 0,1992 Substanz gaben 0,2688 CO_2 = 0,0733 C = 36,79 % C und 0,1004 H_2O = 0,01115 H = 5,59 % H.

Berechnet für die Formel $C_8H_{14}N_4SO_4$:			Gefunden: I.	II.
C_8	= 96	= 36,63 %	—	36,79 %
H_{14}	= 14	= 5,34 „	—	5,59 „
N_4	= 56	= 21,37 „	—	—
S	= 32	= 12,21 „	12,27 %	—
O_4	= 64	= 24,43 „		
	262	= 99,98 %.		

Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylurethane.

Aethylurethan.

20 g Chloracetyläthylurethan wurden in eine filtrierte Lösung von 12 g Rhodankalium in etwa 150 ccm Alkohol eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt. Es trat zunächst völlige Lösung ein, und nach kurzem Erwärmen schied sich Chlorkalium ab. Letzteres wurde abfiltriert, und das Filtrat, welches beim Erkalten keine krystallinische Ausscheidung lieferte, zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zerrieben und mit Aether

behandelt, worin derselbe zum Teile löslich war. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen etwas gelb gefärbten, warzig krystallinischen Rückstand. Derselbe löste sich sehr leicht in Alkohol und Essigäther. In weissen zu Warzen und Büscheln gruppierten Nädelchen wurde der Körper durch Umkrystallisieren aus Ligroin, welches mit etwa dem 10. Teile Essigäther versetzt war, erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 80—84°.

Der in Aether unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol in sehr leichten, schwach rötlich gefärbten Warzen erhalten werden. Dieser Körper begann beim Erhitzen gegen 160° sich zu bräunen und schmolz bei 174°.

Um grössere Mengen der beiden Körper darzustellen, wurde der Versuch wiederholt, wobei aber die Lösung der Komponenten etwa 1—2 Stunden erhitzt wurde. Die heiss filtrierte Lösung lieferte beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung rötlich gefärbter Warzen, welche aus Alkohol umkrystallisiert bei 174° schmolzen, also mit dem zweiten der oben erwähnten Körper identisch waren. Aus der Mutterlauge konnten nur sehr geringe Mengen des bei 80—84° schmelzenden Körpers isoliert werden.

Aus diesen beiden Versuchen ergab sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass sich bei der Einwirkung von Kaliumrhodanat auf Chloracetyläthylurethan zunächst der bei 80—84° schmelzende Körper bildete, welcher bei längerem Erhitzen in den zweiten bei 174° schmelzenden überging. Es wurde deshalb der Versuch, um auch das Eindampfen der Lösung zu vermeiden, in folgender Weise wiederholt: 10 g Chloracetyläthylurethan wurden mit einer Lösung von 6 g Rhodankalium in 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbade nur 10 Minuten lang erhitzt und die filtrierte Lösung nach dem Erkalten allmählich mit kaltem Wasser versetzt, wodurch reichliche Ausscheidung eines rein weissen krystallinischen Körpers hervorgerufen wurde. Dieser Körper wurde abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 86° und da derselbe sich durch nochmaliges Auflösen des Körpers in Alkohol und Ausfällen mit Wasser nicht veränderte, so konnte angenommen werden, dass ein einheitlicher Körper in reinem Zustande vorlag.

Die Analysen der beiden Körper ergaben folgende Resultate:

1. Schmelzpunkt 86°.

I. 0,2041 Substanz gaben 0,2828 CO_2 = 0,0771 C = 37,77 % C und 0,0848 H_2O = 0,00942 H = 4,61 % H.

II. 0,2015 Substanz gaben 0,2860 CO_2 = 0,0780 C = 38,70 % C und 0,0820 H_2O = 0,00911 H = 4,52 % H.

III. 0,1482 Substanz gaben bei 26° und 758 mm Druck 19,6 ccm feuchten N = 0,02169 N = 14,63 % N.

IV. 0,1840 Substanz gaben bei 20° und 761 mm Druck 24,7 ccm feuchten N = 0,02829 N = 15,37 % N.

V. 0,1532 Substanz gaben 0,1840 $BaSO_4$ = 0,02527 S = 16,49 % S.

2. Schmelzpunkt 174°.

I. 0,1898 Substanz gaben 0,2688 CO_2 = 0,0733 C = 38,62 % C und 0,0784 H_2O = 0,00871 H = 4,58 % H.

II. 0,1877 Substanz gaben 0,2340 $BaSO_4$ = 0,0321 S = 17,10 % S.

III. 0,1057 Substanz gaben 0,1294 $BaSO_4$ = 0,01777 S = 16,81 % S.

IV. 0,1668 Substanz gaben bei 24° und 761 mm Druck 22,2 ccm feuchten N = 0,02493 N = 14,94 % N.

Zum Vergleiche mögen die gefundenen Werte, nebeneinander gestellt, wiederholt werden.

Schmelzpunkt 86°		Schmelzpunkt 174°	
I.	II.	I.	II.
C = 37,77 %	38,70 %	C = 38,62 %	—
H = 4,61 „	4,52 „	H = 4,58 „	—
N = 14,63 „	15,37 „	N = 14,94 „	—
S = 16,49 „	—	S = 17,10 „	16,81 %.

Die Zusammensetzung der beiden Körper war also dieselbe und zwar entspricht dieselbe der unitären Formel $C_6H_8N_2SO_3$, welche folgende Zahlen verlangt:

C_6	= 72	= 38,29 %
H_8	= 8	= 4,25 „
N_2	= 28	= 14,89 „
S	= 32	= 17,02 „
O_3	= 48	= 25,53 „
	188	= 99,98 %.

Der unitären Formel $C_6H_8N_2SO_3$ würde nun ein Rhodanacetylurethan

$$CO<\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOCH_2SCN\end{matrix}$$

entsprechen.

Falls nun die eine der beiden Verbindungen die durch die vorstehende Formel ausgedrückte Zusammensetzung besass, so musste der anderen die Formel eines Isorhodanacetyläthylurethans

$$CO<\begin{matrix}OC_2H_5\\NHCOCH_2NCS\end{matrix}$$

oder vielleicht auch die polymere Formel $(C_6H_8N_2SO_3)_3$ zukommen, da sich ja Rhodanverbindungen leicht polymerisieren.

Um zur weiteren Untersuchung grössere Mengen auch des bei 174° schmelzenden Körpers zur Verfügung zu haben, wurde versucht, denselben aus der leicht rein zu erhaltenden bei 86° schmelzenden Verbindung durch längeres Erhitzen der Lösung denselben darzustellen. Eine grössere Menge der letzteren Verbindung wurde zu diesem Zwecke in heissem Wasser gelöst und die Lösung 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich kleine weisse Warzen aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert, genau dasselbe Verhalten zeigten, wie der bei 174° schmelzende Körper, ebenfalls gegen 160° sich zu bräunen begannen und bei 174° schmolzen. Die Analyse des so erhaltenen Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0,1380 Substanz gaben 0,1732 $BaSO_4$ = 0,02378 S = 17,23 % S.

II. 0,1496 Substanz gaben bei 28° und 757 mm Druck 20,3 ccm feuchten N = 0,02219 N = 14,83 % N.

Die Formel $C_6H_8N_2SO_3$ verlangt, wie schon oben angegeben, 17,02 % Schwefel und 14,89 % Stickstoff.

Es wurde nun zunächst das Molekulargewicht der beiden Verbindungen durch Lösen in Phenol und Bestimmung der Depression des Erstarrungspunktes mittelst des Eykmann'schen Apparates bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

I. Schmelzpunkt 86°, Mol.-Gew. = 193.

II. „ 174°, „ = 200.

Das Molekulargewicht der einfachen Formel $C_6H_8N_2SO_3$ beträgt 188.

Es war damit also die Annahme einer polymeren Verbindung ausgeschlossen und nur noch die Möglichkeit einer normalen und einer Isorhodanacetylverbindung vorhanden.

Um nun die Konstitution der beiden Verbindungen aufzuklären, wurde das Verhalten derselben bei der Verseifung durch Natronlauge einer Untersuchung unterzogen.

I. Schmelzpunkt 174°.

In Natronlauge löste sich der Körper sehr leicht auf. Die Lösung färbte sich beim Erhitzen schwach gelblich und entwickelte Ammoniak, welches durch die Zersetzung des Urethans entstand. Durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren, wurde ein öliger Körper von saurem Charakter erhalten, welcher mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar war.

Durch Versetzen der wässerigen Lösung dieses Körpers mit einigen Tropfen sehr verdünnten Eisenchlorids und darauf mit Ammoniak im Ueberschuss konnte durch die entstehende intensiv violette Farbe festgestellt werden, dass Thioglykolsäure $CH_2SHCOOH$ vorlag.

Nach Claësson[1]) entsteht nun die Thioglykolsäure aus Rhodanessigsäure $CH_2SCNCOOH$ indem diese schon in der Kälte zunächst Wasser aufnimmt und in Carbaminthioglykolsäure

$$CH_2 \cdot COOH$$
$$\backslash S - CONH_2$$

übergeht, welche bei höherer Temperatur durch Aufnahme eines weiteren Moleküles Wasser unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäureanhydrid in Thioglykolsäure verwandelt wird.

Der Prozess wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

I. $CH_2SCNCOOH + H_2O = CH_2 \cdot COOH$
$\backslash S - CONH_2$.

II. $CH_2 \cdot COOH$
$\backslash S - CONH_2$ $+ H_2O = NH_3 + CO_2 + CH_2SHCOOH$.

Die Entstehung der Thioglykolsäure durch Verseifung der bei 174° schmelzenden Verbindung sprach also mit grösster Wahrscheinlichkeit dafür, dass hier die normale Rhodanacetylverbindung des Aethylurethans vorlag.

II. Schmelzpunkt 86°.

Beim Erwärmen dieser Verbindung mit Natronlauge entstand eine dunkelrotgelb gefärbte Lösung, welche beim Ansäuern mit Salzsäure reichliche Mengen Schwefelwasserstoff entwickelte. Die saure Flüssigkeit gab nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes mit Eisenchlorid und Ammoniak nur eine sehr geringe Reaktion auf Thioglykolsäure.

Eine andere Probe des Körpers wurde mit Natronlauge nur wenig erwärmt und die rotgelbe alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben wurde Aethylurethan erhalten.

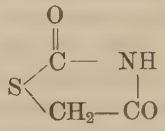
Die alkalische Flüssigkeit wurde nach dem Ausschütteln mit Aether, mit Salzsäure angesäuert, nicht erwärmt und wieder mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether färbte sich hierbei intensiv dunkelrotgelb und hinterliess beim Verdunsten einen dunkelgelben, öligen Rückstand von saurem Charakter und unangenehmem Geruch, welcher in Wasser unlöslich zu sein schien und beim Uebergiessen damit allmählich teilweise fest wurde. Eine kleine Menge dieses gelben Körpers gab nach dem Erhitzen mit Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure eine reichliche Schwefelwasserstoffentwickelung. Durch Behandeln des gelben Rückstandes mit in Wasser suspendiertem kohlensaurem Baryum entstand unter Aufbrausen eine braune Lösung, welche auf Zusatz von Alkohol einen voluminösen, amorphen, braunen Niederschlag lieferte, der wahr-

[1]) Berichte 10, 1347 u. f.

scheinlich das Baryumsalz der Säure darstellte. Eine Reindarstellung einer genügenden Menge dieses Salzes wollte nicht gelingen, ebensowenig wie es gelang, die Säure in analysenreinem Zustande zu erhalten, sodass eine weitere Untersuchung aufgegeben werden musste. Dieser Versuch ergab also keinen Aufschluss über die Konstitution der bei 86° schmelzenden Verbindung, jedenfalls aber konnte dieselbe nicht mit der normalen Rhodanacetylverbindung identisch sein.

Es existiert nun bekanntlich eine der Rhodanessigsäure isomere Form, welche als Senfölessigsäure bezeichnet wird. Diese Säure wurde zuerst von Heintz[1]) aus Sulfocyanessigsäureester mit Salzsäure dargestellt und als Sulfocyanessigsäure bezeichnet. Von Claësson[2]) wurde später nachgewiesen, dass die von Heintz beschriebene Säure mit der von Volhard[3]) aus Sulfocarbamid und Chloressigsäure erhaltenen Senfölessigsäure identisch sei. Von Liebermann[4]) ist dann nachgewiesen worden, dass die sogen. Senfölessigsäure als ein Thiazolderivat aufzufassen ist und dass ihr die Formel



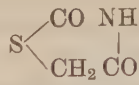
zukommt.

Auch von A. Hantzsch und J. H. Weber[5]) wird in Uebereinstimmung mit Liebermann darauf hingewiesen, dass die Bezeichnung „Senfölessigsäure“ besser in Dioxythiazol resp. ψ-Dioxythiazol umgewandelt würde. Ferner haben auch die von Arapides[6]) ausgeführten Untersuchungen gezeigt, dass die Senfölessigsäure als ein Thiazolderivat aufzufassen ist.

Es wäre nun also möglich gewesen, dass die bei 86° schmelzende Verbindung ein Derivat der Senfölessigsäure sei.

Hiergegen sprechen aber folgende Thatsachen:

Da die Senfölessigsäure die Formel



besitzt, sind anilidartige Verbindungen, welche aus Säure und Amidoverbindung unter Abspaltung von Wasser entstehen und zu welchen

---

[1]) Liebig's Annal. 136, 22.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1350.
[3]) Journ. pr. Chem. 9, 6.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1594.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3129.
[6]) Liebig's Ann. 249, 27 u. f.

die bei 86° schmelzende Verbindung jedenfalls gehört, von dieser Säure nicht denkar, da derselben die Hydroxylgruppe fehlt. Ausserdem besitzt die Senfölessigsäure nur sehr schwach sauren Charakter, vielmehr nur phenolartigen Charakter, und die Salze derselben werden schon durch Wasser zersetzt. Ferner ist in der Senfölessigsäure der Schwefel viel fester gebunden und wird viel schwieriger abgespalten, als es bei der vorliegenden Verbindung der Fall war.

Die lockere Bindung des Schwefels giebt sich dadurch zu erkennen, dass beim Ansäuern der Lösung des Körpers in heisser Natronlauge grosse Mengen Schwefelwasserstoff entweichen.

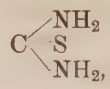
Ferner dadurch, dass Quecksilberoxyd schon in der Kälte durch eine schwach alkalisch gemachte wässerige Lösung des Körpers infolge Bildung von Schwefelquecksilber geschwärzt wurde. Auch folgender Versuch lässt auf eine lockere Bindung des Schwefels schliessen.

Gelegentlich der Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius, wurde die Beobachtung gemacht, dass rauchende Salpetersäure auf den Körper äusserst heftig einwirkte. Es wurde deshalb untersucht, wie weit der Körper durch die Säure ohne Wärmezufuhr und ohne Druck oxydiert wurde. Es zeigte sich, dass fast der gesamte Schwefel der Verbindung durch einfaches Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure oxydiert wurde, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

0,1884 Substanz gaben 0,2037 $BaSO_4$ = 0,02797 S = 14,84 % S.
Die Formel $C_6H_8N_2SO_3$ verlangt dagegen 17,02 % S.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die bei 174° schmelzende Verbindung verlief im Gegensatz dazu viel weniger heftig.

Die leichte Abspaltung und Oxydierbarkeit des Schwefels in der vorliegenden Verbindung sprechen sehr dafür, dass derselbe ähnlich wie im Thioharnstoff



welcher ja bekanntlich ebenfalls leicht entschwefelt wird, eine doppelte Bindung mit einem Kohlenstoff, =C=S, besitzt und hieraus würde mit grösster Wahrscheinlichkeit zu schliessen sein, dass die vorliegende Verbindung folgende Konstitution besitzt:

also als ein Derivat einer wahren Isorhodanessigsäure aufzufassen ist. Ob diese Säure in freiem Zustande existenzfähig ist, muss vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Untersuchungen haben also gezeigt, dass die Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetyl-

äthylurethan in der Weise verläuft, dass zunächst Isorhodanacetyläthylurethan entsteht, welches durch längeres Erhitzen der Lösung durch molekulare Umlagerung sich in normales Rhodanacetyläthylurethan verwandelt.

I. $CO<^{OC_2H_5}_{NH\,CO\,CH_2\,Cl} + KSCN = KCl + CO<^{OC_2H_5}_{NH\,CO\,CH_2\,N\,CS}$.

II. $CO<^{OC_2H_5}_{NH\,CO\,CH_2\,N\,CS} = CO<^{OC_2H_5}_{N\,H\,CO\,CH_2\,S\,CN}$.

Die Eigenschaften der beiden Verbindungen mögen nachstehend kurz noch einmal wiederholt werden.

I. Das Isorhodanacetyläthylurethan krystallisiert aus Ligroin mit 10 % Essigester in zu Warzen und Büscheln vereinigten Nadeln, aus Wasser in federartigen farblosen Krystallen, welche bei 86° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Essigäther, schwerer in Wasser. In Laugen und Ammoniak löst es sich mit intensiv dunkelrotgelber Färbung.

II. Rhodanacetyläthylurethan krystallisiert aus Alkohol und Wasser in kleinen weissen Warzen, welche aus äusserst feinen Nädelchen bestehen, beim Erhitzen gegen 160° sich zu bräunen beginnen und bei 174° schmelzen. In Aether und Essigäther ist es schwer löslich.

In derselben Weise wie die Verbindungen des Aethylurethans wurden durch

Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylamylurethan

das Isorhodanacetylamylurethan und das Rhodanacetylamylurethan dargestellt.

20 g Chloracetylamylurethan wurden mit einer Lösung von 10 g Rhodankalium in etwa 150 ccm Alkohol auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erhitzt, wobei eine Ausscheidung von Chlorkalium stattfand. Die durch Filtrieren vom Chlorkalium befreite Lösung wurde nach dem Erkalten mit etwa der dreifachen Menge Wasser versetzt und die dadurch entstandene milchigtrübe Flüssigkeit 24 Stunden der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit hatten sich reichliche Mengen grosser glänzender Blättchen abgeschieden, welche durch Auflösen in Alkohol und erneutes Ausfällen mit Wasser gereinigt wurden. Der so erhaltene Körper zeigte gegen Natronlauge genau dasselbe Verhalten wie das Isorhodanacetyläthylurethan.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2133 Substanz gaben 0,3665 CO_2 = 0,09995 C = 46,85 % C und 0,1136 H_2O = 0,01262 H = 5,91 % H.

II. 0,1804 Substanz gaben 0,1824 $BaSO_4$ = 0,02505 S = 13,88 % S.
III. 0,2038 Substanz gaben bei 27° und 760 mm Druck 22,4 ccm feuchten N = 0,02472 N = 12,12 % N.

Berechnet für die Formel $C_9H_{14}N_2SO_3$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_9	= 108 =	46,95 %	46,85 %	—	—
H_{14}	= 14 =	6,08 „	5,91 „	—	—
N_2	= 28 =	12,17 „	—	—	12,12 %
S	= 32 =	13,91 „	—	13,88 %	—
O_3	= 48 =	20,87 „			
	230 =	99,98 %.			

Der entstandene Körper bestand also seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten gegen Natronlauge nach aus

Isorhodanacetylamylurethan

$$CO<^{OC_5H_{11}}_{NH\,CO\,CH_2\,NCS} = C_9H_{14}N_2SO_3.$$

Dasselbe bildet grosse glänzende Blättchen, welche bei 58° schmelzen, sich leicht in Alkohol und fast garnicht in Wasser lösen.

Um aus der Isoverbindung das normale Rhodanacetylamylurethan darzustellen, wurden etwa 5 g derselben mit etwa 100 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser eine Stunde lang erhitzt.

Aus der noch heissen Lösung schieden sich schon reichliche Mengen grosser glänzender Blättchen ab, deren Menge sich beim Erkalten der Lösung noch vermehrte, so dass fast das ganze Gewicht des angewandten Körpers wiedererhalten wurde. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmolz der Körper bei 147°.

Durch Verseifung mit Natronlauge konnte aus dem entstandenen Körper leicht Thioglykolsäure erhalten werden, so dass anzunehmen war, dass dem Körper die Formel des normalen

Rhodanacetylamylurethanes

$$CO<^{OC_5H_{11}}_{NH\,CO\,CH_2\,SCN} = C_9H_{14}N_2SO_3$$

zukam.

Analysen:

I. 0,2148 Substanz gaben 0,3679 CO_2 = 0,1003 C = 46,70 % C und 0,1081 H_2O = 0,0120 H = 5,58 % H.
II. 0,1868 Substanz gaben bei 25° und 760 mm Druck 20,2 ccm feuchten N = 0,02253 N = 12,06 % N.
III. 0,1988 Substanz gaben 0,2026 $BaSO_4$ = 0,02782 S = 13,99 % S.

Berechnet für die Formel $C_9H_{14}N_2SO_3$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_9	= 108 =	46,95 %	46,70 %	—	—
H_{14}	= 14 =	6,08 „	5,58 „	—	—
N_2	= 28 =	12,17 „	—	12,06 %	—
S	= 32 =	13,91 „	—	—	13,99 %.
O_3	= 48 =	20,87 „			
	230 =	99,98 %.			

Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylharnstoffe.

Chloracetylharnstoff in alkoholischer Lösung.

30 g Chloracetylharnstoff wurden in eine filtrierte Lösung von 25 g Rhodankalium in etwa 500 ccm Alkohol eingetragen und das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es trat zunächst fast völlige Lösung ein und sehr bald reichliche Ausscheidung von Chlorkalium und eines anscheinend sehr leichten, unlöslichen Körpers. Aus der heiss abfiltrierten Lösung schieden sich beim Erkalten grosse Mengen langer gelblich gefärbter Nadeln ab. (Dieser Körper soll in Folgendem als „I. Produkt" bezeichnet werden).

Der auf dem Filter verbliebene Rückstand wurde nochmals mit der Mutterlauge des I. Produktes erhitzt und wieder abfiltriert. Aus dem Filtrate krystallisierten nur noch geringe Mengen des nadelförmigen I. Produktes, nach längerem Stehen aber schieden sich Krystalle von anderer Form in nicht erheblicher Menge ab. (II. Produkt).

Durch Eindampfen der Mutterlauge wurde noch etwas mehr von diesem Körper, vermischt mit dem I. Produkt, erhalten.

Der auf dem Filter zurückgebliebene, in Alkohol unlösliche Rückstand wurde dann zur Entfernung des Chlorkaliums mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es blieb dabei ein auch in Wasser unlöslicher Körper zurück. (III. Produkt.)

Zur Reinigung wurden die drei anscheinend von einander sehr verschiedenen Köper folgendermafsen behandelt:

I. Produkt.

Die Hälfte desselben wurde in Alkohol, die andere Hälfte in Wasser durch Erhitzen gelöst. In Wasser löste sich der Körper bedeutend leichter auf als in Alkohol. Aus beiden Lösungen krystallisierten beim Erkalten sehr lange Nadeln aus, welche nur noch wenig gelb gefärbt waren und durch nochmaliges Lösen in heissem Wasser und Behandeln mit Tierkohle fast farblos erhalten wurden.

II. Produkt.

Ein Teil desselben hatte durch das Eindampfen der Mutterlauge eine stark gelbe Farbe angenommen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten ziemlich farblose Krystalle, welche aber immer noch mit den Nadeln des I. Produktes vermischt waren. Zur Trennung der beiden Körper wurde das Gemisch in heissem Wasser gelöst. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten zunächst federartige Krystalle ab, welche vor völligem Erkalten der Lösung abfiltriert und durch nochmaliges Umkrystallisieren in reinem Zustande erhalten wurden.

Aus der völlig erkalteten Mutterlauge schieden sich nur noch nadelförmige Krystalle ab, deren Menge aber unbedeutend war.

III. Produkt.

Da sich dasselbe als unlöslich in heissem Alkohol gezeigt hatte, wurde versucht, dasselbe durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser zu reinigen. Aus der Lösung wurde eine nur sehr geringe Menge mikroskopisch kleiner verfilzter Nädelchen erhalten, während die Hauptmenge des Körpers ungelöst blieb. Auch Eisessig, Essigäther, Aether und andere Lösungsmittel zeigten keine oder nur sehr geringe Einwirkung auf den Körper, nur in Natronlauge und Natriumkarbonatlösung löste er sich auf und schied sich beim Ansäuern mit Salzsäure anscheinend unverändert wieder aus. Es wurde deshalb ein Teil des Körpers in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet. Die Hauptmenge wurde jedoch keiner weiteren Reinigung unterworfen, als durch das Behandeln mit heissem Alkohol und heissem Wasser erzielt war.

Es war nun die Zusammensetzung der drei Körper festzustellen.

I. Produkt.

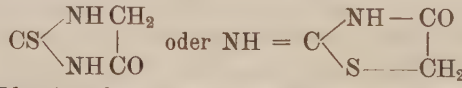
Dasselbe zersetzte sich beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne vorher zu schmelzen. Schwefel konnte darin leicht nachgewiesen werden, während Chlor nicht mehr zugegen war. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1580 Substanz gaben 0,3180 $BaSO_4$ = 0,04367 S = 27,63 % S.
II. 0,1039 Substanz gaben bei 19° und 750 mm Druck 22 ccm feuchten N = 0,0250 N = 24,06 % N.
III. 0,1982 Substanz gaben 0,2250 CO_2 = 0,06136 C = 30,95 % C und 0,0643 H_2O = 0,00714 H = 3,60 % H.

Aus diesen Analysen berechnet sich die Formel $C_3H_4N_2SO$.

Dieselbe verlangt:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_3	= 36	= 31,03 %	—	—	30,95 %
H_4	= 4	= 3,44 „	—	—	3,60 „
N_2	= 28	= 24,13 „	—	24,08 %	—
S	= 32	= 27,58 „	27,63 %	—	—
O	= 16	= 13,80 „			
	116	= 99,98 %.			

Der Formel $C_3H_4N_2SO$ entspricht nun das Thiohydantoin



Um die Identität des untersuchten Körpers mit dem Thiohydantoin festzustellen, wurde zunächst untersucht, ob derselbe, wie das Thiohydantoin, basischen Charakter besass und Salze bildete. Durch Erwärmen kleiner Mengen des Körpers mit Alkohol und den betreffenden Säuren konnten sehr leicht das Sulfat, Chlorhydrat, Nitrat und Oxalat

dargestellt werden. Die Bestimmung der Schwefelsäure des Sulfates ergab folgende Zahlen:

I. 0,3148 Substanz gaben 0,2236 $BaSO_4 = 0,09404\ H_2SO_4 = 29,87\%\ H_2SO_4$.
II. 0,4078 Substanz gaben 0,2896 $BaSO_4 = 0,1218\ H_2SO_4 = 29,86\%\ H_2SO_4$.

Die Formel des Thiohydantoinsulfates $(C_3H_4N_2SO)_2H_2SO_4$ verlangt 29,69 % H_2SO_4.

Es wurde ferner versucht, die der schon bekannten Silberverbindung des Thiohydantoins $C_3H_2Ag_2N_2SO$ entsprechende Verbindung darzustellen. Dieselbe bildete sich leicht, wie jene, beim Vermischen der wässerigen Lösung des Körpers mit ammoniakalischer Silbernitratlösung als weisser, pulveriger Niederschlag, welcher abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde.

Die Silberbestimmung ergab:

I. 0,3148 Substanz gaben beim Glühen 0,2049 metallisches Ag = 65,08 % Ag.
II. 0,3348 Substanz gaben 0,2182 metall. Ag = 65,17 % Ag.
Die Formel $C_3H_2Ag_2N_2SO$ verlangt 65,45 % Ag.

Zum Vergleiche wurde ferner aus Thioharnstoff und Chloracetylchlorid salzsaures Thiohydantoin und aus diesem mit Ammoniak reines Thiohydantoin dargestellt. Genau wie dieses krystallisierte der aus Chloracetylharnstoff und Rhodankalium erhaltene Körper. Auch das Verhalten auf dem Platinblech beim Erhitzen war genau dasselbe.

Ferner gaben die salzsauren Lösungen beider Verbindungen mit Bromwasser in gleicher Weise einen unlöslichen Niederschlag von Dibromthiohydantoin.

Die Untersuchung des Körpers ergab also mit Sicherheit, dass derselbe aus Thiohydantoin $C_3H_4N_2SO$ bestand.

Der als II. Produkt erhaltene Körper erwies sich als schwefel- und chlorfrei. Derselbe schmolz bei 190° und sublimierte beim Erhitzen in weissen Flocken anscheinend unzersetzt.

Die Analyse ergab:

I. 0,2464 Substanz gaben 0,3300 CO_2 = 0,0900 C = 36,52 % C und 0,1279 H_2O = 0,0142 H = 5,76 % H.
II. 0,1368 Substanz gaben bei 16° und 753 mm Druck 25,5 ccm feuchten N = 0,02945 N = 21,52 % N.

Aus diesen Analysen berechnet sich die Formel $C_4H_8N_2O_3$.

Dieselbe verlangt:			Gefunden: I.	II.
C_4	= 48	= 36,36 %	36,52 %	—
H_8	= 8	= 6,06 „	5,76 „	—
N_2	= 28	= 21,21 „	—	21,52 %.
O_3	= 48	= 36,36 „		
	132	= 99,99 %.		

Der Formel $C_4H_8N_2O_3$ entspricht der Allophansäureäthylester

$$CO{<}\begin{matrix}NH_2\\NHCOOC_2H_5.\end{matrix}$$

Dass der Körper mit diesem identisch sei, liess schon der bei 190°

liegende Schmelzpunkt — Allophansäureäthylester schmilzt bei 190—191° — sowie die beim Erhitzen stattfindende Sublimation, welche der Allophansäureester ebenfalls zeigt, vermuten. Als Aethylester charakterisierte sich der Körper durch die Bildung von Jodoform beim Erhitzen mit Natronlauge und Jod.

Zur weiteren Feststellung der Identität wurde versucht, aus dem Körper das Diphenylbiuret

$$CO<\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\NH\,CO\,NH\,C_6H_5\end{matrix}$$

darzustellen.

Nach A. W. Hofmann[1]) erhält man diese Verbindung sehr leicht durch längeres Erhitzen von Allophansäureester mit Anilin bis zum Sieden des letzteren, wobei Abspaltung von Alkohol und Ammoniak eintritt.

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,O\,C_2H_5\end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2 =$$

$$CO<\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\NH\,CO\,NH\,C_6H_5\end{matrix} + NH_3 + C_2H_5OH.$$

Es wurde deshalb eine kleine Menge des Körpers mit Anilin in einem Kölbchen erhitzt, wobei ein starker Geruch nach Ammoniak auftrat.

Alkohol war wegen der geringen Menge des angewandten Körpers nicht direkt wahrnehmbar.

Nach dem Erkalten war der Inhalt des Kölbchens zu einer festen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wurde zerrieben, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol zweimal umkrystallisiert. Es resultierten auf diese Weise grosse farblose Prismen, welche bei 234° schmolzen, während Diphenylbiuret bei 210° schmilzt.

Die Analyse des Körpers ergab:

I. 0,2567 Substanz gaben 0,6850 CO_2 = 0,1868 C = 72,77 % C und 10,336 H_2O = 0,01484 H = 5,78 % H.

II. 0,1572 Substanz gaben bei 25° und 760 mm Druck 18,5 ccm feuchten N = 0,0206 N = 13,10 % N.

Das Diphenylbiuret $C_{14}H_{18}N_3O_2$ enthält dagegen 65,88 % C, 4,31 % H nnd 16,47 % N.

Der erhaltene Körper war somit kein Diphenylbiuret.

Der gefundenen Zusammensetzung entspricht nun die Formel des Diphenylharnstoffes

$$CO<\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\NH\,C_6H_5\end{matrix} = C_{13}H_{12}N_2O,$$

mit dessen Schmp., 235°, der des erhaltenen Körpers, 234°, sehr nahe übereinstimmte und dessen Formel $C_{13}H_{12}N_2O$ 73,58 % C, 5,66 % H

[1]) Liebig's Annal. 4, 262.

und 13,20 % N verlangt, Zahlen, mit welchen die gefundenen gut übereinstimmen.

Die Erklärung der Bildung von Diphenylharnstoff anstatt des Diphenylbiurets ist in folgendem zu suchen.

Nach A. W. Hofmann[1]) wirkt überschüssiges Anilin bei längerem Erhitzen auf Diphenylbiuret ein, indem sich unter Ammoniakabspaltung Diphenylharnstoff bildet.

Es war also anzunehmen, dass in dem vorliegenden Falle das Erhitzen des Körpers mit Anilin zu lange fortgesetzt war und dass das zuerst entstandene Diphenylbiuret weiter in Diphenylharnstoff verwandelt war.

Um diesen Punkt klarzustellen, wurde durch Erhitzen von Harnstoff mit Chlorkohlensäureäthylester im Rohr auf 100° Allophansäureäthylester dargestellt, und eine kleine Menge desselben mit Anilin unter denselben Bedingungen wie vorher erhitzt. Der Erfolg war derselbe. Es resultierte ein Körper von derselben Krystallform, welcher bei 234—235° schmolz, also ebenfalls aus Diphenylharnstoff bestand.

Der aus Chloracetylharnstoff und Rhodankalium erhaltene Körper (II. Produkt) krystallisierte ausserdem aus Wasser und auch aus Alkohol genau in derselben Weise, wie der Allophansäureester und zeigte beim Erhitzen dasselbe Verhalten wie dieser.

Ferner wurde noch durch Erhitzen einer kleinen Menge des Körpers mit Ammoniak im Rohr auf 100° eine Lösung erhalten, welche auf Zusatz von Kupfersulfat und Kalilauge eine violette Farbe annahm, also die bekannte Biuretreaktion gab. Aus Allophansäureester erhält man bekanntlich durch Erhitzen mit Ammoniak ebenfalls Biuret.

Es unterlag nach diesen Versuchen keinem Zweifel mehr, dass der als II. Produkt bezeichnete Körper aus Allophansäureäthylester

$$CO{<}\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,OC_2H_5\end{matrix}$$

bestand.

Der als III. Produkt bezeichnete Körper enthielt Schwefel und zersetzte sich beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne vorher zu schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1976 Substanz gaben 0,2168 CO_2 = 0,05912 C = 29,91 % C und 0,0644 H_2O = 0,007155 H = 3,62 % H.

II. 0,1038 Substanz gaben 0,1530 $BaSO_4$ = 0,0210 S = 20,23 % S.

III. 0,1026 Substanz gaben bei 25° und 763 mm Druck 24,4 ccm feuchten N = 0,02733 N = 26,63 % N.

Der gefundenen Zusammensetzung entspricht die unitäre Formel $C_4H_5N_8SO_2$.

---

[1]) Liebig's Annalen 4, 262 u. f.

Dieselbe verlangt:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_4	= 48 =	30,19 %	29,91 %	—	—
H_5	= 5 =	3,14 „	3,62 „	—	—
N_3	= 42 =	26,41 „	—	—	26,63 %
S	= 32 =	20,12 „	—	20,23 %	—
O_2	= 32 =	20,12 „			
	159 =	99,98 %.			

Der Formel $C_4H_5N_3SO_2$ entspricht nun ein Rhodanacetylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,CH_2SCN.\end{matrix}$$

Dass der Körper die durch vorstehende Konstitutionsformel ausgedrückte Zusammensetzung besass und nicht die Isorhodanacetylverbindung darstellte, ging aus dem Verhalten bei der Zersetzung mit Natronlauge hervor. Wie im vorhergehenden Abschnitt „Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylurethane“ ausgeführt wurde, geben die Rhodanacetylverbindungen der Urethane bei der Verseifung mit Natronlauge Thioglykolsäure, während die Isorhodanacetylverbindungen eine intensiv rotgelbe Lösung geben, welche beim Ansäuern reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt. Da nun der aus Chloracetylharnstoff und Rhodankalium als III. Produkt erhaltene Körper bei der Verseifung sich genau so verhielt, wie die normalen Rhodanacetylurethane und eine deutliche Reaktion auf Thioglykolsäure lieferte, so muss angenommen werden, dass der Körper aus normalem Rhodanacetylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,CH_2-SCN\end{matrix}$$

besteht.

Es bestand allerdings noch die Möglichkeit, dass dem Körper nicht die einfache Formel $C_4H_5N_3SO_2$, sondern vielleicht die polymere Formel $(C_4H_5N_3SO_2)_3$ zukam.

Eine Molekulargewichtsbestimmung war nicht möglich, da der Körper sowohl in Eisessig als auch in Phenol unlöslich war. Dass die polymere Verbindung vorlag, ist aber nicht wahrscheinlich, weil die Molekulargewichtsbestimmung für die entsprechenden Verbindungen der Urethane die einfache Formel ergeben hat.

Die Untersuchung hatte also ergeben, dass durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylharnstoff in alkoholischer Lösung drei verschiedene organische Verbindungen entstehen, und zwar:

I. Thiohydantoin,
II. Allophansäureäthylester,
III. Rhodanacetylharnstoff.

Eine sichere Erklärung für den Verlauf des Prozesses konnte vorläufig nicht gefunden werden. Die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat folgende Erklärung:

I. Es entsteht zunächst aus Chloracetylharnstoff und Kaliumrhodanat in analoger Weise, wie aus Chloracetylurethan und Rhodankalium die Isoverbindung, Isorhodanacetylharnstoff,

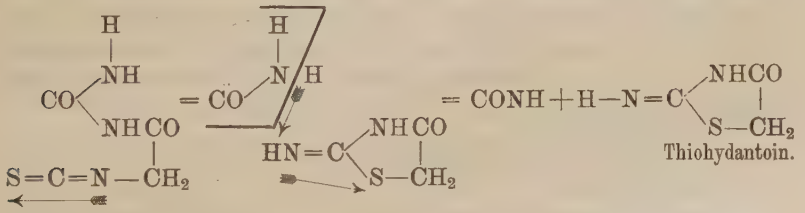
$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,CH_2\,N\,CS\end{matrix}$$

als unbeständiges Zwischenprodukt.

II. Ein Teil des Isorhodanacetylharnstoffes verwandelt sich durch molekulare Umlagerung in normalen Rhodanacetylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,CH_2\,S\,CN.\end{matrix}$$

III. Die Hauptmenge des Isorhodanacetylharnstoffes geht durch Abspaltung von Cyansäure CONH und gleichzeitiger Umlagerung der NCS-Gruppe in Thiohydantoin über, wie durch die nachstehende Gleichung veranschaulicht wird.



Bei dieser Umlagerung wird das zweite Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe an das Stickstoffatom der —S—C=N-Gruppe gebunden, indem eine Bindung des Stickstoffatomes mit dem Kohlenstoffatom aufgelöst wird. Die dadurch frei gewordene Wertigkeit des Kohlenstoffatomes wird dann durch die infolge des Austrittes der Gruppe CONH ebenfalls frei gewordene Wertigkeit des Stickstoffatomes der NH-Gruppe gebunden.

IV. Die bei diesem Prozess auftretende Cyansäure wirkt nun auf den als Lösungsmittel vorhandenen Alkohol ein, mit welchem sie sich leicht zunächst zu Urethan und mit diesem sofort weiter zu Allophansäureäthylester vereinigt, wie durch folgende Gleichungen ausgedrückt wird:

I. $CONH + C_2H_5OH = CO<\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}$

Aethylurethan.

II. $CO<\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix} + CONH = CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,O\,C_2H_5\end{matrix}$

Allophansäureester.

Da zur Bildung des Allophansäureesters zwei Moleküle Cyansäure nötig sind, während auf ein Molekül Thiohydantoin immer nur ein Molekül Cyansäure abgespalten wird, so entsteht auf 2 Moleküle

Thiohydantoin nur ein Molekül Allophansäureester. Diesem Verhältnis entsprachen auch ungefähr die Gewichtsmengen der bei dem Prozess erhaltenen Körper.

Der Isorhodanacetylharnstoff erleidet die oben erläuterte Umlagerung und Spaltung schon im statu nascendi, da keine der im Laufe der Einwirkung des Kaliumrhodanates auf den Chloracetylharnstoff öfter herausgenommenen Proben des Reaktionsgemisches durch Erhitzen mit Natronlauge die für die Isorhodanacetylurethane charakteristische rotgelbe Färbung annahm.

Dass das Thiohydantoin aus dem Isorhodanacetylharnstoff entstehen muss, und nicht aus dem normalen Rhodanacetylharnstoff, geht daraus hervor, dass es nicht gelingt, den letzteren durch Kochen mit Wasser und Alkohol, sowie auch mit verdünnten Säuren in Thiohydantoin zu verwandeln. Auch durch Auflösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure wurde der Rhodanacetylharnstoff nicht verändert, wie folgende Analysen des so behandelten Körpers zeigen:

I. 0,1816 des in Natronlauge gelösten und mit Salzsäure ausgefällten Körpers gaben 0,2018 CO_2 = 0,05503 C = 30,30 % C und 0,0584 H_2O = 0,00649 H = 3,57 % H.

II. 0,1528 Substanz gaben 0,2247 $BaSO_4$ = 0,03085 S = 20,18 % S.

Die Formel des Rhodanacetylharnstoffes $C_4H_5N_3SO_2$ verlangt 30,19 % C, 3,14 % H und 20,12 % S.

Der Rhodanacetylharnstoff ist also eine sehr beständige Verbindung, welche erst durch Erhitzen mit Natronlauge zersetzt wird.

Ferner spricht für die Bildung des Thiohydantoins aus dem Isorhodanacetylharnstoff folgender Versuch:

Einige Gramm des vorher beschriebenen Isorhodanacetyläthylurethans wurden mit starkem alkoholischem Ammoniak übergossen. In kurzer Zeit erstarrte unter Erwärmung die zuerst entstandene Lösung zu einem Krystallbrei. Aus diesem konnte durch Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisieren aus Alkohol leicht ein Körper isoliert werden, welcher, wie erwartet, mit dem Thiohydantoin identisch war, wie folgende Analyse des in das schwefelsaure Salz verwandelten Körpers zeigte:

0,2020 Substanz gaben 0,1423 $BaSO_4$ = 0,05985 H_2SO_4 = 29,62 % H_2SO_4 Thiohydantoinsulfat enthält 29,70 % H_2SO_4.

Dieser Versuch ergab mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Isorhodanacetylurethan zunächst Isorhodanacetylharnstoff entstanden war, welcher sofort in Thiohydantoin und Cyansäure zerfiel.

$$CO<\begin{matrix}OC_2H_5\\NH\,CO\,CH_2\,NCS\end{matrix} + NH_3 = C_2H_5OH + CO<\begin{matrix}NH_2\\NH\,CO\,CH_2\,NCS\end{matrix}$$

Isorhodanacetylharnstoff.

Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylharnstoff in wässeriger Lösung.

Um weitere Aufklärung über den Verlauf des Prozesses der Einwirkung des Ammoniaks auf Isorhodanacetylurethan zu erhalten, wurde die Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylharnstoff in wässriger Lösung untersucht. Zu diesem Zwecke wurden 10 g Chloracetylharnstoff mit einer Lösung von 8 g Rhodankalium in etwa 100 ccm Wasser auf freier Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit trat eine stürmische Reaktion ein, wobei ein Gas entwich, welches durch Einleiten in Barytwasser als Kohlensäureanhydrid erkannt wurde. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung wurde die schwach trübe Flüssigkeit filtriert. Beim Erkalten schieden sich lange, fast farblose Nadeln ab, welche sowohl durch ihre Form als durch ihr Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinblech leicht als Thiohydantoin erkannt wurden. Die Analyse des schwefelsauren Salzes ergab folgende Zahlen:

0,3095 Substanz gaben 0,2176 $BaSO_4 = 0{,}09152\ H_2SO_4 = 29{,}57\ \%\ H_2SO_4$.
Berechnet für Thiohydantoinsulfat 29,70 % H_2SO_4.

Ausser dem Thiohydantoin konnte aus der Flüssigkeit keine weitere organische Verbindung isoliert werden.

Es waren also durch die Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylharnstoff in wässeriger Lösung Thiohydantoin und Kohlensäureanhydrid als nachweisbare Produkte entstanden.

Das Kohlensäureanhydrid war dabei natürlich ein Zersetzungsprodukt der Cyansäure, welche mit Wasser ja in Kohlensäureanhydrid und Harnstoff übergeht.

$$2\ CONH + H_2O = CO_2 + CO{<}^{NH_2}_{NH_2}.$$

Dass letzterer aus der Lösung nicht isoliert werden konnte, liegt daran, dass diese beim Eindampfen durch den Gehalt an überschüssigem Rhodankalium dunkle, rotbraun gefärbte Zersetzungsprodukte des letzteren lieferte, welche auch in Alkohol mit übergingen, sodass eine Trennung derselben vom Harnstoff nicht möglich war.

Der bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylharnstoff in wässeriger Lösung stattfindende chemische Prozess verläuft also ebenso wie in alkoholischer Lösung. Allerdings bildet sich dabei kein Rhodanacetylharnstoff und die sekundären Produkte sind andere, weil Wasser anstatt Alkohol zugegen, es bildet sich aber jedenfalls auch zunächst Isorhodanacetylharnstoff, welcher dann eine Spaltung in Thiohydantoin und Cyansäure erleidet.

Weitere Aufschlüsse über den Verlauf des Prozesses wurden durch die Untersuchung der

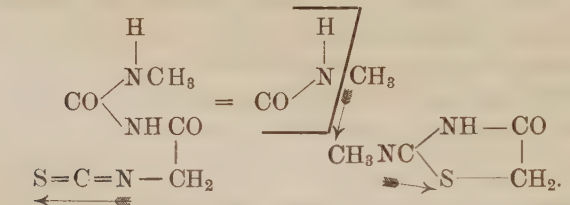
Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylmethylharnstoff

sowohl in wässeriger als in alkoholischer Lösung erhalten.

1. In alkoholischer Lösung.

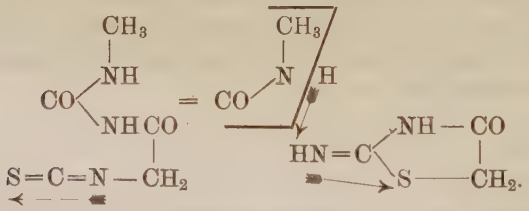
Es war anzunehmen, dass auch in diesem Falle zunächst Isorhodanacetylmethylharnstoff entstehen würde, welcher dann zum Teil sich in Rhodanacetylmethylharnstoff verwandeln und zum Teil eine Spaltung erleiden konnte. Letztere konnte nun auf zweierlei Weise vor sich gehen und zwar:

I. in Cyansäure und Methylthiohydantoin:



Isorhodanacetylharnstoff. Methylthiohydantoin.

II. in Thiohydantoin und Methylkarbonimid $CON\,CH_3$:



Im ersteren Falle musste dann wieder Allophansäureester als sekundäres Produkt auftreten, im zweiten Falle entweder freies Methylkarbonimid oder durch Einwirkung desselben auf Alkohol entstandenes Methylurethan.

$$CON\,CH_3 + C_2\,H_5\,OH = CO{<}\begin{matrix}NH\,CH_3\\OC_2\,H_5.\end{matrix}$$

20 g Chloracetylmethylharnstoff wurden mit einer filtrierten Lösung von 14 g Rhodankalium in etwa 150 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat zunächst völlige Lösung ein und sehr bald Ausscheidung von Chlorkalium. Bei weiterem Erhitzen schied

sich ein leichter in sehr feinen Nädelchen krystallisierender Körper ab. Gleichzeitig entwickelten sich aus der Flüssigkeit Dämpfe von äusserst heftigem erstickendem Geruch, welche jedenfalls von Methylkarbonimid $CONCH_3$ herrührten, da ja bekanntlich die Karbonimide sich durch den äusserst erstickenden Geruch auszeichnen.

Nachdem durch längeres Erhitzen der scharfe Geruch verschwunden war, wurde die Flüssigkeit heiss filtriert. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wurde zunächst mit Alkohol, und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und in heissem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierten äusserst feine verfilzte Nadeln, welche sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen, zersetzten. Die Analyse dieses Körpers ergab, dass derselbe aus normalem Rhodanacetylmethylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH\,CH_3\\NH\,CO\,CH_2\,SCN\end{matrix}$$

bestand. Derselbe ist in kaltem Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Leichter löst er sich in heissem Wasser und heissem Alkohol. Durch Erhitzen mit Natronlauge wird Thioglykolsäure gebildet.

Analysen:

I. 0,1554 Substanz gaben 0,2126 $BaSO_4$ = 0,02919 S = 18,77 % S.

II. 0,0940 Substanz gaben bei 23° und 761 mm Druck 20,4 ccm feuchten N = 0,0230 N = 24,46 % N.

Berechnet für die Formel $C_5H_7N_3SO_2$:			Gefunden: I.	II.
C_5	= 60	= 34,68 %	—	—
H_7	= 7	= 4,04 „	—	—
N_3	= 42	= 24,27 „	—	24,46 %
S	= 32	= 18,49 „	18,77 %	—
O_2	= 32	= 18,49 „		
	173	= 99,97 %.		

Aus der vom Rhodanacetylmethylharnstoff und Chlorkalium abfiltrierten alkoholischen Flüssigkeit schieden sich zunächst äusserst feine Nadeln ab, welche von der noch warmen Mutterlauge getrennt wurden und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser leicht als mit dem oben beschriebenen Rhodanacetylmethylharnstoff identisch erkannt werden konnten.

Die alkoholische Mutterlauge lieferte nach völligem Erkalten lange gelbliche Nadeln, welche äusserlich den Krystallen des Thiohydantoins sehr glichen. Dieselben wurden durch Umkrystallisieren gereinigt und in das schwefelsaure Salz übergeführt.

Analyse:

0,3096 Substanz gaben 0,2202 $BaSO_4$ = 0,0926 H_2SO_4 = 29,90 % H_2SO_4.

Berechnet für Thiohydantoinsulfat 29,70 % H_2SO_4; Methylthiohydantoinsulfat würde dagegen nur 27,34 % H_2SO_4 enthalten.

Es war also durch die Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylmethylharnstoff kein Methylthiohydantoin, sondern ebenso wie aus dem Chloracetylharnstoff Thiohydantoin entstanden.

Allophansäureäthylester konnte in dem Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden, was leicht erklärlich ist, da nicht Cyansäure, sondern Methylkarbonimid bei dem Prozesse abgespalten wird. Letzterer Körper wurde zwar nicht isoliert, die äusserst heftig und erstickend riechenden Dämpfe lassen aber über das Auftreten desselben keinen Zweifel bestehen.

Methylurethan, welches aus dem Methylkarbonimid und Alkohol hätte entstehen können, war ebenfalls nicht nachzuweisen. Da dasselbe flüssig ist und jedenfalls nur sehr geringe Mengen desselben entstanden sein konnten, so war dasselbe von den dunkel gefärbten Zersetzungsprodukten des Rhodankaliums, welche beim Eindampfen der Mutterlauge entstanden, nicht zu trennen.

Die Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylmethylharnstoff in alkoholischer Lösung verläuft also ganz analog, wie die Einwirkung auf Chloracetylharnstoff. Auch in diesem Falle bildet sich zunächst als unbeständiges Zwischenprodukt Isorhodanacetylmethylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH\,CH_3\\NH\,CO\,CH_2NCS,\end{matrix}$$

welcher zum Teil eine Umlagerung in normalen Rhodanacetylmethylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH\,CH_3\\NH\,CO\,CH_2SCN\end{matrix}$$

und zum Teil eine Spaltung in Thiohydantoin und Methylkarbonimid erfährt.

In genau derselben Weise verläuft auch die

Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylmethylharnstoff in wässeriger Lösung.

Beim Erhitzen von Chloracetylmethylharnstoff mit einer wässerigen Lösung von Kaliumrhodanat trat plötzlich eine heftige Reaktion ein, wobei reichliche Mengen von Methylkarbonimid, welches am Geruch leicht zu erkennen war, auftraten. Die zuerst klare Flüssigkeit trübte

sich durch Ausscheidung sehr feiner Nadeln, welche aus Rhodanacetylmethylharnstoff bestanden.

Analyse:

0,1072 Substanz gaben bei 27° und 760 mm Druck 23,5 ccm feuchten N = 0,02593 N = 24,18 % N.

Berechnet für die Formel $C_5H_7N_3SO_2$ 24,26 % N.

Aus der vom Rhodanacetylmethylharnstoff abfiltrierten Lösung schieden sich nach dem Eindampfen auf ein geringes Volumen lange Nadeln ab, welche unschwer als Thiohydantoin erkannt wurden.

Die Einwirkung in wässeriger Lösung war also genau so verlaufen, wie in alkoholischer Lösung. Auch das Mengenverhältnis von Rhodanacetylmethylharnstoff und Thiohydantoin war ziemlich dasselbe, während sich bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylharnstoff in wässeriger Lösung, wie vorher beschrieben, kein Rhodanacetylharnstoff gebildet hatte. Auch war die Menge des in alkoholischer Lösung erhaltenen Rhodanacetylharnstoffes im Verhältnis geringer, als die des Rhodanacetylmethylharnstoffes. Worauf dieses verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen beruht, konnte nicht festgestellt werden. Möglicherweise spielt hierbei die Temperatur der Flüssigkeit während der Umsetzung eine Rolle, indem vielleicht zur völligen Spaltung des Isorhodanacetylmethylharnstoffes in Methylkarbonimid und Thiohydantoin eine höhere Temperatur erforderlich ist, als die des siedenden Wassers, während diese Temperatur genügt, den Isorhodanacetylharnstoff vollkommen in Cyansäure und Thiohydantoin zu zerlegen, dagegen bei der niederen Temperatur der alkoholischen Flüssigkeit noch eine teilweise Umlagerung in die normale Rhodanacetylverbindung stattfindet.

Da der Rhodanacetylmethylharnstoff in geschmolzenem Phenol, wenn auch schwer löslich war, so war hierdurch eine Möglichkeit geboten, festzustellen, ob dieser Verbindung und in analoger Weise dem Rhodanacetylharnstoff die einfache oder die polymere dreifache Formel zukam. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab die Zahl 230, während das Molekulargewicht der Formel $C_5H_7N_3SO_2$ 173 beträgt. Eine Wiederholung der Bestimmung war wegen Mangel an Material nicht möglich, da aber die dreifache Formel $(C_5H_7N_3SO_2)_3$ das Molekulargewicht 519 ergiebt, so muss die einfache Formel als richtig angenommen werden.

Um für die Richtigkeit der in den vorhergehenden Abschnitten über die Einwirkung von Kaliumrhodanat auf Chloracetylharnstoffe aufgestellten Theorie noch weitere Beweise zu erhalten, wurde noch die Chloracetylverbindung des Phenylharnstoffes dargestellt und auf diese Rhodankalium einwirken lassen.

Chloracetylphenylharnstoff

$$CO<\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\NH\,CO\,CH_2\,Cl\end{matrix} = C_9H_9N_2O_2Cl$$

wurde in derselben Weise wie die entsprechende Methylverbindung aus Chloracetylchlorid und Phenylharnstoff dargestellt. Aus etwa 70 %igem Alkohol umkrystallisiert, wurde der Körper in langen, weichen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 160° schmelzen, in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser so gut wie unlöslich sind. Der Staub erregt auf der Haut heftiges Brennen und Ekzeme und reizt äusserst heftig zum Niesen.

Analysen:

I. 0,1106 Substanz gaben 0,2062 CO_2 = 0,05623 C = 50,84 % C und 0,0465 H_2O = 0,00516 H = 4,66 % H.

Berechnet für die Formel $C_9H_9N_2O_2Cl$:		Gefunden:
C_9 = 108	= 50,82 %	50,84 %
H_9 = 9	= 4,23 „	4,66 „
N_2 = 28	= 13,17 „	
O_2 = 32	= 15,06 „	
Cl = 35,5	= 16,70 „	
212,5	= 99,98 %.	

Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylphenylharnstoff in wässeriger und alkoholischer Lösung.

Nach dem Verhalten des Chloracetylmethylharnstoffes war anzunehmen, dass sich in beiden Fällen folgende Körper:

I. Rhodanacetylphenylharnstoff,
II. Thiohydantoin,
III. Phenylkarbonimid

bilden würden und dass letzteres, da es viel weniger flüchtig wie das Methylkarbonimid ist, entweder rein erhalten werden konnte oder mit dem Wasser sich zu dem leicht isolierbaren Diphenylharnstoff:

$$CO<\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\NH\,C_6H_5,\end{matrix}$$

oder mit Alkohol sich zu Phenylurethan:

$$CO<\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

vereinigen würde.

I. In Wasser.

10 g Chloracetylphenylharnstoff wurden mit einer Lösung von 5 g Rhodankalium in 3 — 400 ccm Wasser einige Stunden auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Aeusserlich war hierbei keine Einwirkung auf den in Wasser unlöslichen Chloracetylphenylharnstoff zu bemerken; es trat auch kein Karbonimidgeruch auf, wohl aber entwich Kohlensäure. Der scheinbar unverändert gebliebene Körper wurde noch heiss abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Es hinterblieb ein geringer, in Alkohol unlöslicher Rückstand, der nicht näher untersucht werden konnte, der aber jedenfalls aus Rhodanacetylphenylharnstoff bestand.

Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle glichen denen des Diphenylharnstoffes und schmolzen wie dieser bei 235°.

Analyse:

0,1080 Substanz gaben 0,2904 CO_2 und 0,0792 C = 73,33 % C und 0,0621 H_2O = 0,0069 H = 6,38 % H.

Berechnet für Diphenylharnstoff $C_{13}H_{12}N_2O$ 73,58 % C und 6,79 % H.

Es wurde also die Annahme, dass sich Diphenylharnstoff bilden würde, bestätigt gefunden.

Die vom Diphenylharnstoff abfiltrierte wässerige Flüssigkeit wurde auf ein geringes Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich lange Nadeln ab, welche aus Thiohydantoin bestanden und noch mit etwas Diphenylharnstoff verunreinigt waren. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde das Thiohydantoin rein erhalten und zur Analyse in das schwefelsaure Salz übergeführt.

Analyse:

0,3163 Substanz gaben 0,2232 $BaSO_4$ = 0,09389 H_2SO_4 = 29,68 % H_2SO_4.

Berechnet für Thiohydantoinsulfat 29,70 % H_2SO_4.

II. In Alkohol.

20 g Chloracetylphenylharnstoff wurden mit einer Lösung von 10 g Rhodankalium in etwa 150 ccm Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit schied sich aus der klaren Lösung Chlorkalium ab und bald darauf ein unlöslicher leichter Körper. Ein Geruch nach Karbonimid war auch in diesem Falle nicht zu bemerken. Aus der heiss abfiltrierten Lösung schieden sich Krystalle ab, welche vermutlich aus Thiohydantoin bestanden, welchem aber noch ein anderer Körper beigemischt zu sein schien. Beim Auflösen der Krystalle in Wasser blieb dieser Körper zurück, während aus der wässerigen Lösung die langen Nadeln des Thiohydantoins auskrystallisierten.

Der in Wasser unlösliche Körper besass nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 235°, wodurch derselbe als Diphenylharnstoff erkannt wurde. Die Bildung desselben erklärt sich durch den Gehalt des Alkohols an Wasser, welches auf das Phenylkarbonimid einwirkt. Die von dem zuerst erhaltenen unreinen Thiohydantoin abfiltrierte alkoholische Mutterlauge, welche das Phenylurethan enthalten musste, wurde zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand mit Aether ausgezogen, worin das Phenylurethan leicht löslich ist. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein öliger Rückstand, welcher erst nach einiger Zeit fest wurde.

Der in Aether unlösliche ziemlich erhebliche Anteil des Rückstandes, welcher vielleicht noch Thiohydantoin und ausserdem noch etwas überschüssiges Rhodankalium, sowie etwas Chlorkalium enthielt, wurde zuerst mit kaltem Wasser und dann zur Entfernung des Thiohydantoins mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Es blieb ein krystallinischer Rückstand zurück, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 235° schmolz, also ebenfalls aus Diphenylharnstoff bestand.

Der oben erwähnte zuerst ölige, nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte Körper, welcher wahrscheinlich aus Phenylurethan bestand, wurde durch Erhitzen mit viel Wasser, welches mit wenig Alkohol vermischt war, gelöst. Aus der Lösung schieden sich nach starker Abkühlung nadelförmige Krystalle ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Der so erhaltene Körper begann bei 48—49° zu einer trüben Flüssigkeit zu schmelzen, welche erst bei höherer Temperatur klar wurde. Es war deshalb anzunehmen, dass dem Phenylurethan, welches bei 51° schmilzt, noch ein anderer Körper, wahrscheinlich Diphenylharnstoff begemengt war. Durch fraktionierte Krystallisation aus heissem Wasser gelang es auch, noch kleine Mengen Diphenylharnstoff vom Schmp. 235° zu isolieren. Die später abgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 49—50°, enthielten also wahrscheinlich immer noch etwas Diphenylharnstoff beigemengt.

Da die Lösungsverhältnisse des letzteren und des Phenylurethanes in Wasser, Alkohol und Aether wenig von einander verschieden sind und die Menge des zu Gebote stehenden Materiales nur gering war, so war eine völlige Reinigung des Phenylurethanes nicht zu erzielen. Da der Unterschied im Schmelzpunkt aber nicht gross war und es ausserdem gelang, die Aethylgruppe in der Verbindung nachzuweisen, so konnte angenommen werden, dass nichts anderes als Phenylurethan vorlag. Die Aethylgruppe wurde durch folgenden Versuch nachgewiesen.

Eine kleine Menge des Körpers wurde mit Natronlauge erhitzt und das Destillat aufgefangen. Dasselbe war trübe und enthielt wahr-

scheinlich Anilin und Alkohol. Beim Erwärmen des Destillats mit Natronlauge und Jod trat ein sehr deutlicher Geruch nach Phenylisonitril auf, dessen Entstehung sich dadurch erklärt, dass durch die Einwirkung von Jod und Natronlauge auf Alkohol zunächst Jodoform entsteht, welches auf Anilin bei Gegenwart von Natronlauge genau so einwirkt wie Cloroform, welches bekanntlich Phenylisonitril erzeugt. Der Beweis der Richtigkeit dieser Erklärung gelang leicht durch Wiederholung des Versuchs mit einem künstlichen Gemisch aus Anilin, Wasser und wenig Alkohol. Auch hierbei trat der Isonitrilgeruch deutlich auf. Diese Reaktion kann möglicherweise zum Nachweis sehr kleiner Mengen Alkohol dienen, da der Isonitrilgeruch noch unverkennbarer als der Jodoformgeruch ist.

Es waren bis jetzt drei bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylphenylharnstoff entstandene Körper nachgewiesen und zwar

I. Thiohydantoin
II. Diphenylharnstoff
III. Phenylurethan.

Der noch fehlende Rhodanacetylphenylharnstoff musste sich in dem zuerst aus dem Reaktionsgemisch zusammen mit dem Chlorkalium abfiltrierten Rückstand finden. Da der durch Auswaschen mit Wasser vom Chlorkalium befreite Körper sich in heissem Wasser wie in heissem Alkohol so gut wie unlöslich zeigte, wurde er zur Reinigung nur mit diesen beiden Lösungsmitteln nacheinander heiss ausgezogen. Das Gewicht des auf diese Weise rein erhaltenen aus 20 g Chloracetylphenylharnstoff dargestellten Produktes betrug nur etwa 0,4 g.

Analysen:

I. 0,1802 Substanz gaben 0,3387 CO_2 = 0,0923 C = 51,22 % C und 0,0696 H_2O = 0,00773 H = 4,28 % H.

II. 0,1159 Substanz gaben bei 20° und 759 mm Druck 17,4 ccm feuchten N = 0,01991 N = 17,17 % N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_9N_3SO_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
C_{10} = 120 =	51,06 %	51,22 %	—
H_9 = 9 =	3,83 „	4,28 „	—
N_3 = 42 =	17,87 „	—	17,17 %.
S = 32 =	13,61 „		
O_2 = 32 =	13,61 „		
235 =	99,98 %.		

Der Rhodanacetylphenylharnstoff stellt ein weisses, lockeres, in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unlösliches Pulver dar, welches beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen sich zersetzt. In Natronlauge

ist der Körper leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren wahrscheinlich unverändert wieder ausgefällt.

Die beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Kaliumrhodanat und Kaliumsulfhydrat auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe haben folgende Resultate ergeben:

I. Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe geben bei der Behandlung mit Kaliumsulfhydrat nur Derivate der Thiodiglykolsäure, nicht aber der Thioglykolsäure.

II. Chloracetylurethane geben mit Kaliumrhodanat in alkoholischer Lösung Derivate der Isorhodanessigsäure von der Formel

$$CO<\begin{matrix}OR\\NH\end{matrix}COCH_2—N=C=S.$$

Diese Verbindungen gehen bei längerem Erhitzen ihrer Lösungen durch molekulare Umlagerung in Derivate der normalen Rhodanessigsäure von der Formel

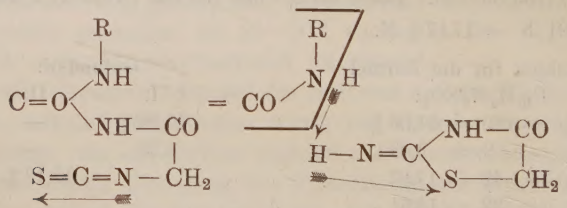
$$CO<\begin{matrix}OR\\NH\end{matrix}COCH_2SCN$$

über.

III. Chloracetylharnstoffe geben mit Kaliumrhodanat zunächst als unbeständiges Zwischenprodukt Harnstoffderivate der Isorhodanessigsäure von der Formel

$$CO<\begin{matrix}NHR^{1)}\\NH\end{matrix}COCH_2N=C=S.$$

Die Isorhodanacetylverbindungen erleiden schon im statu nascendi eine Spaltung, indem die Gruppe CONR austritt und der Rest sich zu Thiohydantoin ringförmig zusammenlagert, wobei gleichzeitig eine Umlagerung der Gruppe —N=C=S in —S—C=N stattfindet, wie durch folgendes Schema ausgedrückt ist.



Thiohydantoin.

[1]) R = H, CH_3, C_6H_5.

Die Gruppe CONR entweicht entweder unzersetzt wie z. B. das Methylkarbonimid $CONCH_3$ oder sie tritt mit dem Lösungsmittel in Reaktion. Ist CONR = CONH, so entsteht bei Gegenwart von Wasser wieder Harnstoff und es entweicht Kohlensäureanhydrid

$$2\,CONH + H_2O = CO{<}\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + CO_2.$$

Bei Gegenwart von Alkohol als Lösungsmittel entsteht Allophansäureester im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,CONH + C_2H_5OH = CO{<}\begin{matrix}NH_2\\NH\,COO\,C_2H_5.\end{matrix}$$

Ist $CONR = CO\,NC_6H_5$ Phenylkarbonimid, so entsteht mit Wasser unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid sym. Diphenylharnstoff im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,CONC_6H_5 + H_2O = \begin{matrix}NH\,C_6H_5\\CO\\NH\,C_6H_5\end{matrix} + CO_2.$$

Aus Alkohol und Phenylkarbonimid entsteht, wie durch folgende Gleichung ausgedrückt wird, Phenylurethan:

$$CO\,NC_6H_5 + C_2H_5OH = CO{<}\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\OC_2H_5.\end{matrix}$$

Ein kleiner Teil der unbeständigen Isorhodanacetylverbindung der Harnstoffe erleidet in ähnlicher Weise wie die Isorhodanacetylverbindungen der Urethane eine molekulare Umlagerung und verwandelt sich in normale Rhodanacetylderivate im Sinne folgender Gleichung:

$$CO{<}\begin{matrix}NHR\\NHCOCH_2-N=C=S\end{matrix} = CO{<}\begin{matrix}NHR\\NHCOCH_2-S-C\equiv N.\end{matrix}$$